АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXX

2
ВЫПУСК

ФЕВРАЛЬ
1956

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

# СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ

## I. О РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗУЧЕНИЯ СТРУКТУР ОДНОАТОМНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

*О. Я. Самойлов*

При изучении вопросов теории жидких растворов необходимо учитывать структуры соответствующих жидкостей. Это особенно относится к теории водных растворов. В настоящее время совершенно ясно, что дальнейшее развитие теории водных растворов, например водных растворов электролитов, без учета структурных особенностей таких растворов, вообще невозможно.

Результаты рентгенографического исследования ряда жидкостей рассмотрены в докладе В. И. Данилова [1]. В настоящей работе результаты изучения структур жидкостей рассматриваются с несколько иной точки зрения: выясняется зависимость структуры жидкости от теплового движения составляющих жидкость частиц (атомов, молекул, ионов). В этой связи особый интерес представляют одноатомные жидкости, так как тепловое движение атомов в одноатомных жидкостях значительно проще, чем тепловое движение частиц в жидкостях более сложного состава. Вместе с тем именно для жидкостей, состоящих из одного сорта атомов, разработана теория, позволяющая на основании экспериментальных данных по рассеянию рентгеновских лучей делать количественные заключения о структуре. Правда, в последнее время эта теория распространяется и на случай жидкостей, состоящих из разного сорта атомов [2], однако накопленные к настоящему времени сведения о структуре жидкостей относятся главным образом к одноатомным жидкостям. Имеющийся материал позволяет сделать некоторые общие заключения, касающиеся связи структурных особенностей одноатомных жидкостей с характером теплового движения составляющих их атомов.

Поскольку в жидкостях существует только ближняя упорядоченность в расположении частиц, единственным количественным способом описания их структур является, по крайней мере в настоящее время, построение так называемых кривых радиального распределения атомов (это относится к одноатомным жидкостям). Кривые радиального распределения вычисляются из экспериментальных кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей жидкостью и строятся следующим образом: по оси абсцисс откладывается расстояние от произвольно выбранного атома жидкости $r$, а по оси ординат—величины $4\pi r^2\rho(r)$, где $\rho(r)$ — такая функция радиального распределения, что элемент площади под полученной кривой $4\pi r^2\rho(r)dr$ дает среднее число атомов, находящихся от выбранного атома на расстояниях от $r$ до $r+dr$. Площадь под кривой радиального распределения в любом интервале расстояний дает среднее число атомов жидкости, находящихся от выбранного атома на расстояниях из этого интервала. Если бы атомы жидкости были расположены вполне беспорядочно, то кривая радиального распределения имела бы вид параболы $4\pi r^2\rho_0$, где $\rho_0$ — средняя атомная плотность жидкости. Кривые, вычисленные из экспериментальных кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей жидкостями, имеют вид, отличный от параболы: они проходят через ряд максимумов и минимумов и только постепенно с ростом $r$ приближаются к параболе вполне беспорядочного распределения. Существование максимумов

указывает на наличие в жидкости предпочтительных (равновесных) межатомных расстояний. Последовательность максимумов соответствует последовательности равновесных координационных сфер в жидкости и поэтому определяет характер ближней упорядоченности.

Структуру твердого тела также можно представить в виде радиального распределения атомов. Такое распределение состоит из двух рядов чисел — радиусов координационных сфер ($r_1$, $r_2$, $r_3$,...) и чисел атомов в этих сферах ($N_1$, $N_2$, $N_3$,...). Сопоставление кривых радиального распределения атомов жидкостей с распределением атомов в соответствующих твердых телах представляет собой весьма ценный метод исследования структурных особенностей жидкостей.

При этом весьма большое значение имеют представления, согласно которым ближняя упорядоченность в жидкости определяется некоторой исходной решеткой, размываемой тепловым движением частиц [3]. Согласно этим представлениям, исходная решетка определяет возможные взаимные расположения частиц жидкости. Размывание исходной решетки тепловым движением частиц приводит к тому, что упорядоченность во взаимном расположении частиц жидкости сравнительно быстро убывает с ростом расстояния от выбранной частицы, так что координаты частиц, находящихся в жидкости на достаточно больших расстояниях, оказываются практически независимыми (приближение кривой радиального распределения к параболе). Именно поэтому построение кривых радиального распределения является единственным количественным способом описания структур жидкостей. Однако с представлением об исходной решетке связана возможность качественного изучения ближней упорядоченности в жидкостях при помощи моделей соответствующих структур.

При сопоставлении структур твердых тел и жидкостей существенное значение имеют предположения о характере размывания в жидкости исходной решетки. Наиболее естественным кажется подход Принса и Петерсена [4]. Согласно этим авторам радиальное распределение в жидкости представляет собой наложение отдельных распределений, соответствующих координационным сферам исходной решетки, причем эти сферы размываются по гауссовым кривым. Сфере радиуса $r_k$ соответствует гауссова кривая с максимумом при $r = r_k$. Каждая кривая определяет вероятность того, что атом, принадлежащий к сфере номера $k$, находится на расстоянии $r$ от выбранного атома жидкости. С ростом $k$ ширина гауссовых кривых возрастает (максимумы становятся более пологими). Величины, от которых зависит размывание идеальной упорядоченности в расположении частиц, являются важными характеристиками жидкости. Как указывает Бернал [5], структуру жидкости характеризуют три рода переменных: радиусы координационных сфер, числа атомов в этих сферах и размытость сфер.

На рис. 1 и 2 приведены кривые радиального распределения для свинца [6] и ксенона [7]. В виде вертикальных отрезков представлено радиальное распределение в твердом теле: длины отрезков соответствуют числам атомов в координационных сферах, абсциссы — межатомным расстояниям (радиусам координационных сфер). Согласно Принсу и Петерсену участки кривых радиального распределения, соответствующие максимумам, представляют собой размытые по закону ошибок дискретные «линии» радиального распределения в исходной решетке. Представления Принса и Петерсена о характере размывания исходной решетки важны, между прочим, при рассмотрении побочного максимума на кривой радиального распределения для воды, который можно связать с весьма существенными особенностями теплового движения ее молекул. В связи с вопросом о ближней упорядоченности в жидкостях большой интерес представляют работы И. В. Радченко [8, 9] и И. В. Радченко и Ф. К. Шестаковского [10] по модельному изучению жидкого состояния.

До настоящего времени рядом авторов получены кривые радиального распределения атомов для 17 одноатомных жидкостей. Исследованы

Ar, Xe, Li, Na, K, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Bi [6, 7, 11]. Две последние работы [12, 13] выполнены методом диффракции нейтронов. В ряде случаев изучено влияние температуры на распределение атомов в жидкости, а для Ar и Xe, кроме того, влияние давления. Имеющийся экспериментальный материал приводит к заключению, что последовательности равновесных координационных сфер в жидкостях при температурах, не слишком далеких от плавления, в общем сходны с последовательностями координационных сфер в соответствующих твердых телах. Справедливость такого заключения особенно убедительно показана в работе А. И. Даниловой, В. И. Данилова и Е. З. Спектор, исследовавших жидкие олово, висмут и свинец [6]. В этой работе, результаты которой имеют большое значение для теории жидкого состояния вещества, анализ кривых радиального распределения сочетается с весьма тонким исследованием непосредственно кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей расплавами.

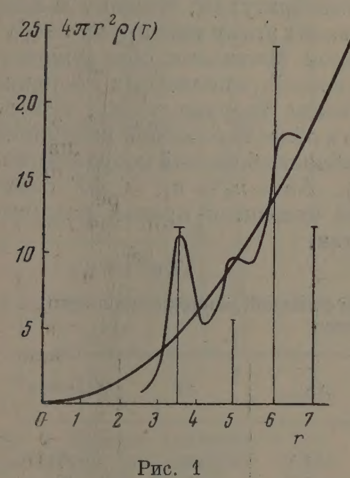



Рис. 1

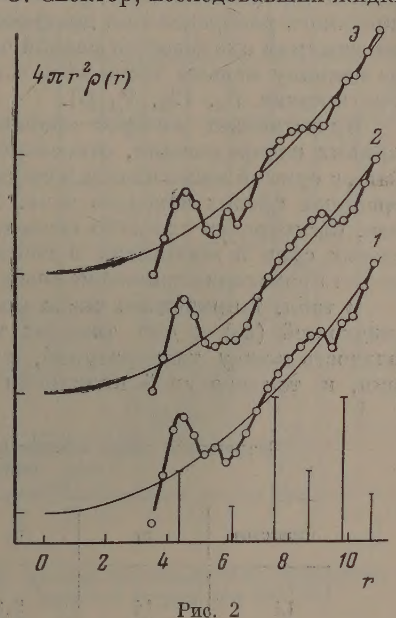



Рис. 2

Рис. 1. Кривая радиального распределения для жидкого свинца вблизи температуры плавления ($r$ в Å) [6]

Рис. 2. Кривые радиального распределения для жидкого ксенона ($r$ в Å) [7]: *1*—при —110° и 1 атм; *2*—при —90° и 130 атм, *3*— при —90° и 2,5 атм; кривые смещены по оси ординат

Первый максимум кривых радиального распределения (участок кривых от их начала до первого минимума) определяет некоторую область, окружающую выбранный атом жидкости, которую можно назвать областью «ближней координации». Среднее число атомов, находящихся от выбранного атома на расстояниях, не выходящих за пределы этой области, может быть названо координационным числом атома в жидкости. Так определенное координационное число в общем случае имеет смысл, несколько отличный от смысла этой величины для кристалла. Дело в том, что в тех случаях, когда первому максимуму кривой радиального распределения в твердом теле отвечает больше чем одна координационная сфера, число атомов в области ближней координации соответствует сумме чисел атомов в этих сферах, а не только ближайшим соседям атома (рис. 3—5).

Среднее число атомов, находящихся по отношению к выбранному атому в области ближней координации, определяется площадью под первым максимумом кривой радиального распределения. Точно определить эту площадь невозможно, так как обычно даже первый максимум кривых ра-

диального распределения не разрешен со стороны бо̀льших $r$, и требуется еще как-то отделить его от остальной части кривой. Однако различные более или менее обоснованные способы такого отделения (например, опускание перпендикуляра из первого минимума или симметричное продолжение кривой справа от максимума) приводят к близким результатам. Во всяком случае, несмотря на имеющуюся здесь известную неопределенность, удается установить некоторые общие правильности, связанные со значениями координационных чисел атомов жидкости.

Следует отметить, что в ряде случаев, когда жидкость, состоящая из одного сорта атомов, содержит молекулы, первый максимум кривой радиального распределения дискретен. В этих случаях площадь под первым максимумом оказывается равной числу ближайших соседей атома, которое на единицу меньше числа атомов в молекуле. Это имеет место, например, для жидких $N_2$, $Cl_2$, $P_4$ [7].

Представляет интерес сравнить площади под первым максимумом кривых распределения, относящихся к температурам, близким к плавлению, с суммой чисел атомов в соответствующих этому максимуму координационных сферах твердого тела. При таком сравнении обнаруживается, что, несмотря на сходство последовательностей равновесных координационных сфер в жидкостях и соответствующих твердых телах, при плавлении происходит изменение числа атомов в области ближней координации.

В табл. 1 приведены числа атомов в области ближней координации для жидкостей ($n_2$) и для твердых тел ($n_1$). $\Delta n = n_2 - n_1$, а $\Delta T$ означает разность между температурой, к которой относится кривая распределения, и температурой плавления вещества.

Таблица 1

**Изменение числа атомов в области ближней координации при плавлении тела**

| Вещество | $n_1$ | $n_2$ | $\Delta n$ | $\Delta T$ | Источник |
|---|---|---|---|---|---|
| Li | 14 | 9,8 | —4,2 | 14 | [7] |
| Na | 14 | 9,3 | —4,7 | 2,5 | [7] |
| K | 14 | 8,0 | —6,0 | 7,7 | [7] |
| Au | 12 | 11 | —1 | 37 | [11] |
| Zn | 12 | 10,8 | —1,2 | 41 | [7] |
| Cd | 12 | 8,3 | —3,7 | 29 | [7] |
| Hg | 12 | 6,0 | —6,0 | 0,9 | [7] |
| Al | 12 | 10,6 | —1,4 | 41 | [7] |
| Ga | 7 | 7,8 | +0,8 | 15 | [7] |
| In | 12 | 8 | —4 | 10 | [7] |
| Tl | 12 | 5,8 | —6,2 | 72 | [15] |
| Ge | 4 | 8 | +4 | 42 | [8] |
| Sn | 10 | 10 | 0 | Вблизи температуры плавления | [6] |
| Pb | 12 | 11* | —1 | | [6] |
| Bi | 6 | 7—7,5* | +1,0—+1,5 | | [6] |
| Ar | 12 | 10,2—10,9 | —1,8— —1,1 | 0,4 | [7] |
| Xe | 12 | 8,5 | —3,5 | 30 | [7] |

* По результатам Хендуса [11] для свинца при 375° $n_2 = 8$ и для висмута при 340° $n_2 = 7—8$; метод диффракции нейтронов [12] дает для свинца при 350° $n_2 = 9{,}4$ и для висмута при 300° $n_2 = 7{,}7$.

Из табл. 1 видно, что во всех случаях, когда упаковка атомов в твердом теле обладает достаточной плотностью, при плавлении происходит уменьшение числа атомов в области ближней координации (случаи Ga, Ge, Bi и Sn будут рассмотрены ниже).

Принимая во внимание сходство последовательности равновесных ко

ординационных сфер в жидкости и в соответствующем твердом теле, обнаруженное уменьшение координационного числа можно связать только с появлением в теле при плавлении большого числа локальных разрежений, часто называемых «дырками». Соотношение структур ряда металлов в жидком и твердом состоянии рассмотрено в работе Н. П. Мокровского и А. Р. Регеля [14].

Зная координационное число атомов жидкости, можно оценить среднее число локальных разрежений, возникающих при плавлении тела [15].

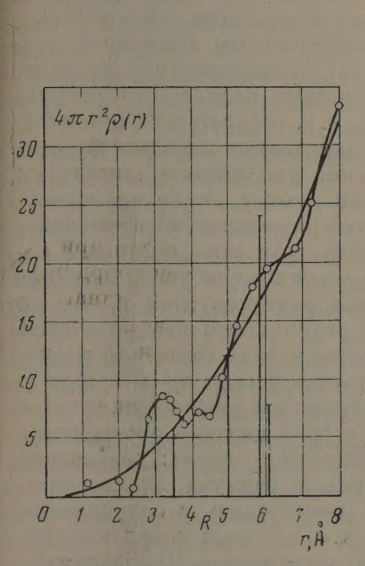



Рис. 3. Кривая радиального распределения для жидкого лития при 200° [7]

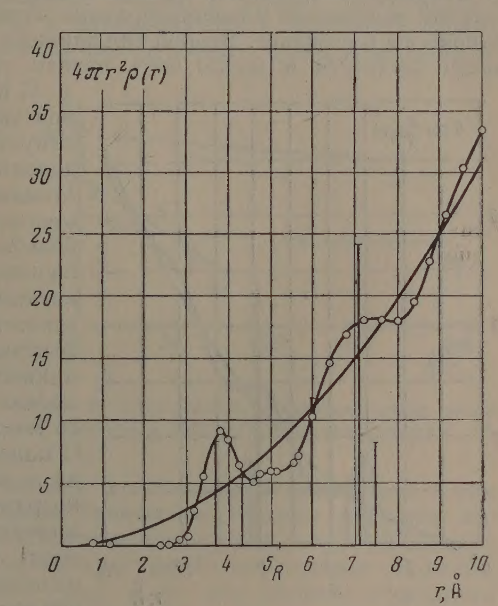



Рис. 4. Кривая радиального распределения для жидкого натрия при 100° [7]

Если принять общий объем локальных разрежений равным увеличению объема при плавлении тела, то, зная их среднее число, можно оценить средний объем локального разрежения и, следовательно, его средний линейный размер (например, диаметр локального разрежения, принятого за сферическое). Пусть $a$ — ближайшее расстояние между атомами, а $d$ — средний диаметр локального разрежения. Следует ожидать, что в жидкости будет часто встречаться межатомное расстояние $R = a + d$, которого могло не быть в структуре твердого тела: расстояние между атомами, разделенными локальным разрежением. Оказалось, что оцененные таким способом значения $R$ для ряда металлов близки к положению так называемых побочных максимумов кривых радиального распределения. Это, например, имеет место для жидких Li, Na, In. Случаи лития и натрия представлены на рис. 3 и 4. На рис. 5 представлена кривая распределения для жидкого калия. Видно, что и в случае калия межатомному расстоянию $R$ ($\approx 6$Å) отвечает в жидкости некоторый «избыток атомной плотности» (почти горизонтальный участок кривой распределения). Установление связи побочного максимума с локальными разрежениями в жидкости представляет особый интерес в случае щелочных металлов, так как побочному максимуму кривых распределения для этих металлов не соответствует в твердом теле ни одна координационная сфера, а положение максимума близко к $a\sqrt{2}$, в связи с чем его можно было бы интерпретировать как указание на появление при плавлении щелочных металлов структуры плотней-

шей упаковки. Оказалось, что это не так: побочный максимум связан с локальными разрежениями и не является указанием на структурные преобразования при плавлении щелочных металлов.

Обнаруживаемое изменение координационного числа при плавлении тела связано с характером теплового движения атомов жидкости. Согласно достаточно твердо установленным в настоящее время представлениям, которые основаны главным образом на работах Я. И. Френкеля [16], это движение состоит из колебаний атомов около некоторых временных положений равновесия и скачкообразных перемещений из одного положения равновесия в соседнее. Второй вид движения соответствует самодиффузии частиц жидкости и может быть назван трансляционным движением.

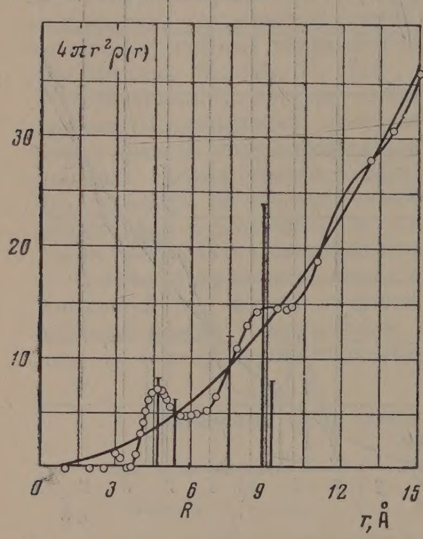


Рис. 5. Кривая радиального распределения для жидкого калия при 70° [7]

С колебательным движением атомов связано положение первого максимума кривых радиального распределения, т. е. соответствующие межатомные расстояния в жидкости. Действительно, увеличению амплитуды колебаний атомов около временных положений равновесия и возрастанию ангармоничности этих колебаний соответствует некоторое увеличение эффективных радиусов атомов, что на кривых радиального распределения проявляется в виде смещения первого максимума в сторону бо́льших $r$. С колебательным движением атомов не может быть связано уменьшение координационного числа: увеличение эффективного радиуса атомов приводит к расширению с сохранением подобия, т. е. при этом координационное число сохраняется. Изменение координационного числа атомов связано с трансляционным движением. Это движение носит скачкообразный характер: атом время от времени резко смещается относительно своего ближайшего окружения. Поэтому, именно с трансляционным движением должно быть связано существование в жидкости таких мест, откуда атом ушел, но на его место еще не пришел другой атом (пустых мест — так называемых «дырок» или локальных разрежений). Существование локальных разрежений приводит к уменьшению координационного числа ближайших атомов.

Выражение для среднего времени пребывания атома около одного положения равновесия имеет вид

$$\tau = Ae^{E/RT},$$

где $A$ — некоторый коэффициент, а $E$ — величина потенциального барьера, окружающего временные положения равновесия [16]. С ростом температуры $\tau$ уменьшается, и, соответственно, увеличивается среднее число атомов жидкости, перемещающихся (в любой момент времени) между положениями равновесия. Поэтому в жидкости с ростом температуры должно увеличиваться среднее число локальных разрежений и, следовательно, уменьшаться координационное число. Такое изменение координационного числа атомов в одноатомных жидкостях и обнаружено в случае ряда жидкостей, для которых изучена зависимость радиального распределения атомов от температуры [17]. Таким образом, координационное число непосредственно зависит от трансляционного движения атомов жидкости и может быть использовано как некоторый «индикатор» этого движения.

Реальность обнаруживаемых температурных изменений координационного числа атомов в одноатомных жидкостях, повидимому, подтверждается при сопоставлении этих изменений с коэффициентами теплового расширения жидкостей. Очевидно, что тепловое расширение одноатомных жидкостей осуществляется как за счет увеличения эффективного радиуса атомов (смещение первого максимума кривых распределения в стороны бо̀льших $r$), так и за счет увеличения среднего числа локальных разрежений (уменьшение координационного числа): с ростом температуры увеличивается средняя амплитуда и ангармоничность колебаний атомов около временных положений равновесия, и вместе с тем уменьшается средняя продолжительность колебаний атомов около одного положения равновесия. Однако среди одноатомных жидкостей, для которых в настоящее время получены кривые радиального распределения, относящиеся к ряду температур, есть случаи, в которых с ростом температуры смещения первого максимума не наблюдается, т. е. увеличение эффективного радиуса атома с ростом температуры весьма незначительно. Тепловое расширение таких жидкостей осуществляется главным образом за счет увеличения среднего числа локальных разрежений и связанного с ним уменьшения координационного числа. Такими жидкостями являются аргон, ртуть и олово. На рис. 6 представлена зависимость координационных чисел атомов в этих жидкостях от температуры. По оси ординат отложены значения координационных чисел ($n_2$), а по оси абсцисс — разности температур, к которым относятся кривые распределения, и температуры плавления вещества ($\Delta T$). Видно, что в случае ртути и олова координационное число уменьшается с ростом температуры сравнительно незначительно. Наибольшее уменьшение координационного числа имеет место в случае аргона, причем особенно резкое уменьшение происходит вблизи температуры плавления. Вместе с тем значения температурных коэффициентов расширения этих жидкостей составляют для ртути $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ в интервале $\Delta T$ $39 \div 139°$, для олова $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ в интервале $\Delta T$ $0 \div 130°$ и для аргона $6{,}5 \cdot 10^{-3}$ в интервале $\Delta T$ $1 \div 5°$, т. е. температурный коэффициент расширения аргона вблизи температуры плавления больше чем на порядок превышает температурные коэффициенты расширения ртути и олова. Таким образом, температурные изменения координационного числа атомов согласуются со значениями температурных коэффициентов расширения. Поскольку тепловое расширение рассматриваемых жидкостей связано главным образом с уменьшением координационного числа, то отмечаемое соответствие зависимости координационных чисел от температуры и значений температурных коэффициентов расширения подтверждает правильность определяемых значений координационных чисел.

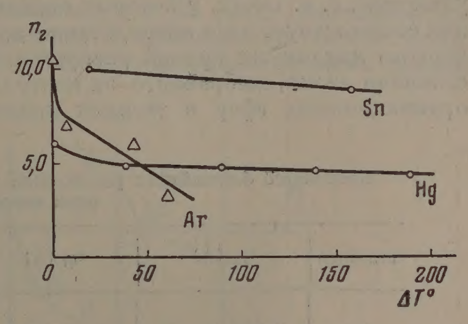



Рис. 6. Зависимость координационных чисел атомов в жидкостях от температуры

В случае жидкого калия координационное число практически не меняется при повышении температуры от 70 до 395°. Следует полагать, что тепловое расширение калия связано главным образом с увеличением ближайших расстояний между атомами. Первый максимум кривой радиального распределения для жидкого калия смещается от 4,64 Å при 70° до 4,76 Å при 395°. Если принять, что тепловое расширение связано только с увеличением ближайших расстояний (эффективного радиуса атомов), то из изменения плотности калия следовало бы, что первый максимум кривых распределения от 4,64 Å при 70° сместится до 4,78 Å при 395°. Та-

кое близкое соответствие (4,76 и 4,78 Å) указывает на отсутстви у жидкого калия в интервале от 70 до 395° существенных структурных пре образований, в частности перехода к структуре плотнейшей упаковки на что впервые обратили внимание Э. Е. Вайнштейн и Е. А. Порай-Ко шиц [18].

Большое значение трансляционного движения атомов для характеристи ки одноатомных жидкостей видно из следующего сопоставления. Увели чение ближайших расстояний между атомами при плавлении весьма не значительно. В табл. 2 приведены изменения (в процентах) этих расстоя ний ($r$) для веществ, имеющих в твердом состоянии структуру плотнейше упаковки, т. е. таких, у которых первому максимуму кривых распределе ния соответствует одна сфера, а также для индия (в случае индия положени первого максимума кривой распределения сравнивается со средним рас стоянием атома, выбранного за центральный, от атомов двух первых ко ординационных сфер в твердом индии, равным 3,33 Å).

Таблица 2

**Изменение ближайших расстояний между атомами при плавлении ряда веществ**

| Вещество | $r_{тв}$ (Å) | $r_{ж}$ (Å) | $\Delta r$ (%) | Источник |
|---|---|---|---|---|
| Ar | 3,82 (12) | 3,79 | —0,8 | [7] |
| Xe | 4,40 (12) | 4,43 | +0,7 | [7] |
| Au | 2,88 (12) | 2,86 | —0,7 | [11] |
| Al | 2,86 (12) | 2,96 | +3,5 | [7] |
| Tl | 3,45 (12) | 3,30 | —4,3 | [11] |
| In | 3,24 (4), 3,37 (8) } 3,33 | 3,30 | —0,9 | [7] |
| Pb | 3,49 (12) | 3,40 | —2,6 | [11], [12] |

Из таблицы видно, что ближайшие расстояния между атомами, в частности, индия и свинца при плавлении изменяются мало. Между тем при плавлении индия коэффициент самодиффузии возрастает почти в $3{,}2 \cdot 10^3$ раза [19], а при плавлении свинца — в $3{,}5 \cdot 10^4$ раза [20, 21] (другие случаи еще не исследованы). Такое резкое возрастание коэффициента самодиффузии при малом изменении ближайших расстояний между атомами может быть объяснено только появлением в жидкости большого числа локальных разрежений. Трансляционное движение атомов, соответствующее самодиффузии, представляет характернейшую черту жидкого состояния вещества.

Происходящее при плавлении изменение числа атомов в области ближней координации связано с появлением массового трансляционного движения. В тех случаях, когда расположение атомов в твердом теле обладает малой плотностью, т. е. когда в структуре имеются большие пустоты, трансляционное движение не может не привести к тому, что атомы, перемещающиеся между положениями равновесия, попадают в эти пустоты. Такое заполнение пустот было впервые обнаружено в случае плавления льда [17]. Оно, очевидно, приводит к увеличению числа атомов в области ближней координации. Увеличение координационного числа и обнаруживается при плавлении льда, галлия, германия и висмута Отметим, что плавление этих веществ связано с увеличением плотности Олово (имеется в виду белое олово) представляет промежуточный случай при его плавлении координационное число практически не меняется

Увеличение при плавлении координационного числа и плотност особенно характерно для веществ, имеющих в твердом состоянии струк туру типа алмаза. В серии работ, посвященных исследованию температур ной зависимости электропроводности ряда веществ в твердом и жидко

состоянии, А. Р. Регель, Н. П. Мокровский и А. Н. Блум [22—24] показали, что электропроводность мало зависит от дальней упорядоченности, но весьма сильно зависит от структуры ближнего порядка вещества. Было обнаружено, что увеличение координационного числа при плавлении приводит к резкому уменьшению удельного сопротивления. При плавлении германия удельное сопротивление уменьшается в 13 раз, причем его температурный коэффициент изменяется с отрицательного в твердом состоянии на положительный в жидком состоянии. Подобные же изменения обнаружены при плавлении кремния, который, так же как и германий, имеет в твердом состоянии структуру типа алмаза (удельное сопротивление при плавлении кремния уменьшается в 29 раз). Отмечается, что плавление германия и кремния приводит к металлизации связей. Получено качественное указание на то, что с плавлением кремния связано увеличение его плотности.

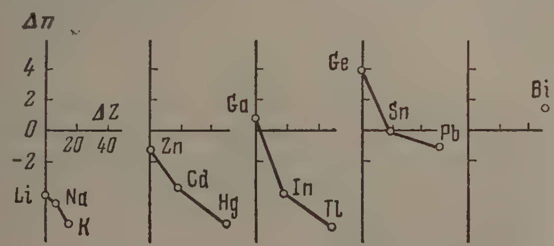



Рис. 7. Изменение числа атомов в области ближней координации при плавлении металлов

Изменение координационного числа при плавлении металлов можно рассмотреть по подгруппам периодической системы Д. И. Менделеева (имеет смысл сопоставлять металлы, являющиеся полными электронными аналогами). На рис. 7 для ряда металлов по оси ординат отложены разности числа атомов в области ближней координации в жидкости и в соответствующем твердом теле $\Delta n = n_2 - n_1$. По оси абсцисс отдельно для каждой подгруппы отложены разности атомных номеров металлов $\Delta Z$. Как видно из рис. 7, при таком сопоставлении обнаруживается известная правильность: изменение числа атомов в области ближней координации, взятое вместе со знаком, внутри подгрупп с увеличением атомного номера металла уменьшается [линии $\Delta n$ $(\Delta Z)$ для отдельных подгрупп имеют отрицательный наклон]. Вместе с тем при переходе от типичных металлов к элементам четвертой и пятой групп системы Д. И. Менделеева $\Delta n$ переходит от отрицательных к положительным значениям (промежуточный случай представляет белое олово). В тех случаях, когда $\Delta n > 0$, при плавлении, повидимому, происходит некоторая «металлизация связей». Обнаруженная правильность, вероятно, указывает на то, что значения $\Delta n$, определяемые при помощи кривых радиального распределения атомов жидкости, примерно соответствуют действительным изменениям координационного числа при плавлении. Уточнение значений $\Delta n$ приведет к тому, что отдельные точки на графике $\Delta n$ $(\Delta Z)$ сместятся, но при этом общий характер отмечаемой правильности вряд ли нарушится. Эта правильность может оказаться полезной для развития теории плавления. Вместе с тем подчеркивается связь структурных особенностей одноатомных жидкостей с периодическим законом.

Изложенный подход к изучению одноатомных жидкостей (рассмотрение координационных чисел атомов жидкости) может быть распространен на изучение жидких смесей и, в частности, водных растворов электролитов. Первой работой, в которой получены кривые радиального распределения для таких растворов, является работа А. Ф. Скрышевского, А. В. Романовой и В. И. Данилова [25].

## ВЫВОДЫ

1. Структурные особенности жидкостей не могут быть поняты вне связи с тепловым движением частиц, составляющих жидкость (атомов, молекул, ионов).

2. В случае одноатомных жидкостей для выяснения зависимости структуры от теплового движения атомов могут быть использованы кривые радиального распределения. При этом особый интерес представляют координационные числа атомов в жидкости.

3. Несмотря на то что последовательность равновесных координационных сфер в жидкости (во всяком случае при температурах, не слишком далеких от температуры плавления) в общем сходна с последовательностью координационных сфер в соответствующем твердом теле, координационное число при плавлении изменяется. При плавлении типичных металлов наблюдается уменьшение числа атомов в области ближней координации, при переходе к элементам четвертой и пятой групп периодической системы Д. И. Менделеева уменьшение числа атомов в области ближней координации сменяется его увеличением.

4. Особое значение координационного числа атомов для характеристики одноатомных жидкостей связано с тем, что это число зависит как от взаимного расположения временных положений равновесия атомов жидкости (исходной решетки), так и от трансляционного движения атомов (их самодиффузии в жидкости).

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Москва

Поступила
18.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Данилов, Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии. Материалы Совещания, состоявшегося в Киеве 28—30 мая 1953 г., Киев, 1954 г., стр. 11; Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, М., № 4, 15, 1955.
2. В. И. Данилов, А. Ф. Скрышевский, Вопросы физики металлов и металловедения, Киев, Изд-во АН УССР, № 3, 63, 1952.
3. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, ОНТИ, 1935, стр. 51.
4. J. A. Prins, H. Petersen, Physica, 3, 147, 1936.
5. J. D. Bernal, Trans. Farad. Soc., 33, 27, 1937.
6. А. И. Данилова, В. И. Данилов, Е. З. Спектор, ДАН, 82, 561, 1952; Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, М., № 3, 336, 1952.
7. Н. С. Гингрич, Усп. химии, 15, 297, 1946.
8. И. В. Радченко, Усп. физ. наук, 17, 318, 1937.
9. И. В. Радченко, ЖЭТФ, 16, 881, 1946.
10. И. В. Радченко, Ф. К. Шестаковский, ЖЭТФ, 19, 121, 1949; Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Материалы Совещания, Киев, 1954, стр. 45.
11. H. Hendus, Zs. Naturforsch., 2a, 505, 1947.
12. P. C. Sharrah, G. P. Smith, Journ. Chem. Phys., 21, 228, 1953.
13. G. H. Vineyard, Journ. Chem. Phys., 22, 1665, 1954.
14. Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, Журн. техн. физики, 23, 2121, 1953.
15. О. Я. Самойлов, ДАН, 83, 447, 1952.
16. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей. Изд-во АН СССР, 1945.
17. О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 20, 1411, 1946.
18. Э. Е. Вайнштейн, Е. А. Порай-Кошиц, Усп. химии, 12, 409, 1943.
19. R. E. Eckert, H. G. Drickamer, Journ. Chem. Phys., 20, 13, 1952.
20. G. Gróh, G. Hevesy, Ann. Phys., 63, 85, 1920.
21. G. Hevesy, Zs. Elektrochem., 39, 490, 1939.
22. Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, Журн. техн. физики, 22, 1281, 1952.
23. А. Н. Блум, Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, Изв. АН СССР, сер. физ., 16, 140, 1952.
24. Н. П. Мокровский, А. Р. Регель, Журн. техн. физики, 23, 779, 1953.
25. А. Ф. Скрышевский, А. В. Романова, В. И. Данилов, Вопросы физики металлов и металловедения. Киев, Изд-во АН УССР, № 3, 73, 1952.

# К ВОПРОСУ ОБ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЯХ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В ПЛАМЕНИ

*А. И. Розловский*

Проблема изучения химической реакции в пламени неоднократно возникала в теории горения. Принципиальное решение вопроса о методах ких исследований было дано работами школы Н. Н. Семенова и Я. Б. Зельвича [1—5]. Однако выполнение обширных задач, вытекающих из сфорлированных в этих работах принципов, едва начато, и наши сведения кинетике реакций в пламенах крайне скудны.

При этом пока известная определенность имеется только в вопросе общих кинетических закономерностях реакции в пламени, т. е. о засимости ее скорости от температуры, концентрации компонентов и давния. Важнейший же вопрос об абсолютных значениях скорости реакции пламени остается открытым, так же как и при появлении первых формуровок теории. Результаты расчетов, приводящихся в первых работах по ому вопросу [2, 4, 6], не меняют положения, поскольку они не подкреены данными прямой кинетической проверки, а также представляют бой весьма приблизительную оценку.

В настоящее время в нашем распоряжении имеются достаточные свения о кинетике только одной реакции — окисления окиси углерода, — пускающие сопоставление абсолютных значений скорости реакции в амени и в предпламенной области. Произведем такое сопоставление, новременно исправляя отдельные мелкие погрешности, допущенные в ответствующих исследованиях.

## УТОЧНЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ НОРМАЛЬНОЙ СКОРОСТИ ПЛАМЕНИ ДЛЯ СМЕСИ ГАЗОВ БЛИЗКОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА [5]

Обозначения:

$x$ — расстояние вдоль нормали к фронту пламени, $T$ — температура, $\rho$ — плотность си, $C$ — теплоемкость смеси, $k$ — теплопроводность смеси, $u$ — скорость пламени, — скорость реакции в пламени (г/см$^3$·сек), $a$ — относительная концентрация недоющего компонента смеси (в граммах на грамм смеси), $n$—порядок реакции, $A$ — энер активации, $h$ — тепловой эффект реакции, $H = \int CdT$ — запас физического тепла смеси. Индексом $b$ обозначаются величины, характеризующие состояние продуктов рания, 0 — исходной смеси, $m$ — условное стандартное состояние. В дальнейшем лесообразно принять:

$$\Phi_m = \Phi(a_0, T_b); \quad C_m = C(a = 0, T_b); \quad k_m = k(a = 0, T_b).$$

Уравнение теплопроводности в пламени для горючей смеси с равными эффициентами диффузии $D$ и температуропроводности $k / C\rho$ приводится Б. Зельдовичем [5] к следующему виду (в безразмерных координатах):

$$y \frac{dy}{dz} + my - \varphi(z) = 0. \tag{1}$$

есь

$$z = \frac{H_b - H}{H_b - H_0} = \frac{a}{a_0}, \tag{2}$$

$$y = \frac{k}{C} \frac{dH / dx}{\sqrt{h(H_b - H_0)\left(\Phi \frac{k}{C}\right)_m}}, \qquad (3)$$

$$m = \frac{u\rho}{\sqrt{\frac{1}{a_0}\left(\Phi \frac{k}{C}\right)_m}}, \qquad (4)$$

$$\varphi = \frac{\Phi \frac{k}{C}}{\left(\Phi \frac{k}{C}\right)_m}. \qquad (5)$$

Уравнение (1) имеет следующие граничные условия:

$$z = 0, \ y = 0; \ z = 1, \ y = 0; \ \varphi(0) = \varphi(1) = 0. \qquad (6)$$

В теории горения принимается

$$\Phi(a, T) = \mathrm{const}\, a^n e^{-A/RT}. \qquad (7)$$

Уравнение (7), несмотря на его тривиальный вид, нельзя считать универсально справедливым; опыт показывает, что кинетика реакции в различных температурных интервалах может описываться различными выражениями. Функция $\varphi$ имеет обычно острый максимум при

$$z = z_{\text{макс}} = nRT_b^2 / A(T_b - T_0) \ll 1,$$

при этом $\varphi$ существенно отлична от нуля только при $z$, близких к $z_{\text{макс}}$. В пределе решение уравнения (1) имеет вид:

$$m = \sqrt{2 \int_0^1 \varphi \, dz}. \qquad (8)$$

При постоянных $k$ и $c$

$$\varphi(z) = e^{\varkappa} z^n e^{-\frac{\varkappa}{1 - \lambda z}}, \qquad (9)$$

где $\varkappa = A / RT_b$, $\lambda = (T_b - T_0) / T_0$. Поскольку для решения существенна область малых $z$,

$$\varkappa / 1 - \lambda z \approx \varkappa + \varkappa\lambda z, \quad \varphi(z) \cong z^n e^{-\varkappa\lambda z}. \qquad (10)$$

В общем случае, при реакции смеси, состоящей из $q$ компонентов, вместо уравнения (7) следует писать

$$\Phi = \mathrm{const}\, a_1^{n_1} a_2^{n_2} \ldots a_i^{n_i} \ldots a_q^{n_q} e^{-A/RT}, \qquad (11)$$

где $a_1, a_2, \ldots, a_i, \ldots, a_q$ — концентрации, $n_1, n_2, \ldots, n_i, \ldots, n_q$ — порядки реакции по соответствующим компонентам. При этом, как и раньше, пренебрегаем влиянием изменения числа молекул при реакции на концентрации компонентов.

Если исследуемая смесь не стехиометрическая, то один из ее компонентов является недостающим; скорость реакции в основном зависит от его концентрации. Поскольку температура горения определяется содержанием недостающего компонента 1, то условие $z = a / a_0$ справедливо только для этого вещества. Далее очевидно, что

$$a_i = a_i^0 - \nu_i \frac{M_i}{M_1}(a_1^0 - a_1) = a_i^0 - \nu_i \frac{M_i}{M_1} a_1^0 (1 - z) = a_i^0\left[1 - \nu_i \frac{\alpha_1}{\alpha_i}(1 - z)\right], \qquad (12)$$

где $a_i^0$ — начальное содержание, $M_i$ — молекулярный вес $i$-го компонента, $\nu_i$ — стехиометрический коэффициент при реакции между первым и $i$-м компонентом, $\alpha_i$ — молярная доля последнего в исходной смеси.

Из уравнений (11) и (12) следует

$$\Phi = \text{const}\, a_1^{n_1} \prod_{q-1} (a_i^0) \left[1 - \nu_i \frac{\alpha_1}{\alpha_i}(1 - z)\right]^{n_i} e^{-A/RT}, \tag{13}$$

$$\varphi \approx z^{n_1} \prod_{q-1} \left[1 - \nu_i \frac{\alpha_1}{\alpha_i}(1 - z)\right]^{n_i} e^{-\varkappa\lambda z} =$$

$$= z^{n_1} \prod_{q-1} \left[\frac{\alpha_1 \nu_i}{\alpha_i}\left(\frac{\alpha_i}{\alpha_1 \nu_i} - 1 + z\right)\right]^{n_i} e^{-\varkappa\lambda z}. \tag{14}$$

Очевидно, что всегда $\alpha_i / \alpha_1 \nu_i > 1$, в стехиометрической смеси эта величина обращается в единицу. Поскольку функция $\varphi(z)$ существенно отлична от нуля только в области малых $z$, то во всех смесях, кроме близких к стехиометрическим, в области, практически важной для нахождения $u_n$, $\alpha_i / \alpha_1 \nu_i - 1 \gg z$, и уравнение (14) принимает вид:

$$\varphi \approx z^{n_1} \prod_{q-1} \left(1 - \frac{\alpha_1 \nu_i}{\alpha_i}\right)^{n_i} e^{-\varkappa\lambda z} = F z^{n_1} e^{-\varkappa\lambda z}. \tag{15}$$

Таким образом уравнение (10) получает дополнительный численный множитель $F = \prod_{q-1} \left(1 - \frac{\alpha_1 \nu_i}{\alpha_i}\right)^{n_i}$, меньший единицы, а в показателе при $z$ общий порядок реакции заменяется порядком реакции по недостающему компоненту. Если смесь настолько близка к стехиометрической, что у нее $\alpha_i / \alpha_1 \nu_i - 1 \ll z_{\text{макс}}$, то для такой смеси из произведения в правой части (15) выпадают все члены, соответствующие компонентам, взятым в стехиометрических соотношениях, а показатель степени при $z$ равен сумме порядков по этим компонентам.

Расчет нормальных скоростей для смесей, у которых величины $\alpha_i / \alpha_1 \nu_i - 1$ и $z_{\text{макс}}$ соизмеримы, возможен только путем численного определения $\int \varphi dz$ на последующих операциях, если кинетическое уравнение заведомо задано. Совокупность имеющихся сведений о кинетике реакций в пламенах свидетельствует о том, что такое предположение является практически беспредметным.

Интеграл в правой части (8) вычисляется при помощи подстановки $\varkappa\lambda z = t$:

$$\int_0^1 z^{n_1} e^{-\varkappa\lambda z} dz = \frac{1}{(\varkappa\lambda)^{n_1+1}} \int_0^{\varkappa\lambda} t^{(n_1+1)-1} e^{-t} dt \approx$$

$$\approx \frac{1}{(\varkappa\lambda)^{(n_1+1)}} \int_0^{\infty} t^{(n_1+1)-1} e^{-t} dt = \frac{\Gamma(n_1+1)}{(\varkappa\lambda)^{n_1+1}}. \tag{16}$$

Распространение интегрирования на область от $\varkappa\lambda$ до $\infty$ возможно ввиду малости $e^{-t}$ при $t \geqslant \varkappa\lambda \gg 1$. Из уравнения (16) следует, что при целых $n_1$

$$m = \sqrt{\frac{2Fn_1!}{(\varkappa\lambda)^{n_1+1}}}. \tag{17}$$

В работе [5] не поясняется значение множителя $c$, а так как он должен быть равен $e^{\varkappa}$, из приводимого в работе конечного выражения $m = \sqrt{\frac{2ce^{-\varkappa}\, n!}{(\varkappa\lambda)^{n-1}}}$ выпадает $ce^{-\varkappa}$.

При $n_1$, равном целому числу с половиной

$$m = \sqrt{\frac{1\cdot 3 \ldots (2n_1)\sqrt{\pi}F}{2^{n_1-1/2}(\varkappa\lambda)^{n_1+1}}}. \quad (18)$$

## КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С КИСЛОРОДОМ

Основные кинетические закономерности окисления окиси углерода в пламени были установлены Г. А. Барским и Я. Б. Зельдовичем [7]. Они нашли, что реакция имеет первый порядок по окиси углерода и нулевой по кислороду, при содержании последнего в смеси свыше 5%. Порядок реакции по катализатору — воде или водороду — равен единице для смесей с избытком окиси углерода и половине в случае избытка кислорода.

Суммарный порядок реакции, определяемый из зависимости скорости пламени от давления, равен 2,5, т.е. не вполне совпадает с указанными выше закономерностями. Температурный коэффициент процесса определяется его сложным механизмом и не характеризует истинной энергии активации одной определяющей реакции. Эффективное значение энергии активации оказывается переменным.

Кинетика быстрой предпламенной реакции окисления окиси углерода при весьма высоких температурах (до 1500° С) в потоке горючей смеси изучалась Н. А. Каржавиной [8]. Результаты ее опытов во многом согласуются с данными Г. А. Барского и Я. Б. Зельдовича. Она получила тот же порядок реакции по кислороду, порядок по окиси углерода близок к единице; эффективная энергия активации также оказалась переменной. В отличие от реакции в пламени порядок реакции по воде в опытах Н. А. Каржавиной равен только $^1/_4$.

Вопрос о значениях эффективной энергии активации реакции нельзя считать решенным рассматриваемыми работами. Н. А. Каржавина указывает, что в ее опытах энергия активации изменяется от 15 ккал/моль в низкотемпературном интервале до 30 ккал/моль при максимальных температурах. Пересчет данных Н. А. Каржавиной свидетельствует о том, что последняя величина ошибочна. Резкое возрастание температурного коэффициента наблюдается в сравнительно узком интервале температур 1500—1700° К. Несмотря на значительный разброс точек в этой области, естественный при таком трудном исследовании, можно утверждать, что эффективная энергия активации здесь не менее 40 ккал/моль. К такому заключению приводит и рассмотрение графика статьи [8].

В работе Г. А. Барского и Я. Б. Зельдовича [7] не были вычислены действительные значения эффективной энергии активации, так как не была учтена довольно сильная зависимость предэкспоненциального множителя от температуры. Необходимость такой поправки была указана Я. Б. Зельдовичем и В. В. Воеводским [6]. Они приходят к выводу, что для указанных опытов эффективная энергия активации $A$ отличается от кажущегося значения $A'$, определяемого из температурного коэффициента скорости пламени, на величину $RT_b$ $(2{,}5 + n_1 - n_2)$, где $n_1$ — порядок реакции по недостающему компоненту, $n_2$ — по остальным компонентам.

Однако в этих вычислениях допускаются ошибки. Определяя концентрацию недостающего компонента в зоне максимальной скорости реакции, авторы не учитывают того, что величина теплового эффекта реакции на 1 г смеси, входящая в выражение для поправки к $A'$, также про-

порциональна $T_b$. Далее, вводя поправку на рост абсолютной концентрации компонентов с падением $T_b$, они не учитывают одновременного понижения концентрации компонентов с разбавлением смеси, примерно компенсирующего первый эффект. Таким образом, правильное выражение для поправки к $A'$ имеет вид:

$$A' - A = RT_b(2{,}5 + n_1). \quad (19)$$

При учете этого приводимые Г. А. Барским и Я. Б. Зельдовичем результаты должны выглядеть следующим образом (табл. 1).

Таблица 1

| Состав в % | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | CO | 50 | 30 | 30 | 29 | 35 | $2CO + O_2$ |
| | $O_2$ | — | 70 | — | — | 15 | |
| | Воздух | 50 | — | 70 | 71 | — | |
| $\%CO/\%O_2$ | — | 4,76 | 0,429 | 2,04 | 1,95 | 2,33 | 2,00 |
| $T_b$, °K | — | 2030 | 2330 | 2330 | 2370 | 2480 | 3000 |
| $A'$, ккал/моль | | 21<br>19,4<br>18 | 41,2 | 49 | 45,7 | 32,5 | 73<br>67,5 |
| $A$, ккал/моль | | 11<br>9,4<br>16 | 25,0 | 32,8 | 29,2 | 20,2 | 52,1<br>46,6 |

При вычислении мы принимали для смесей с избытком кислорода (столбец 2) и стехиометрических (столбцы 3, 4 и 6) $n_1 = 1$, для избытка окиси углерода (столбцы 1 и 5) — $n_1 = 0$*. Из табл. 1 следует, что зависимость эффективной энергии активации в пламени от температуры горения и состава нельзя считать установленной и результаты обоих исследований по этому вопросу трудно сравнивать между собой.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА В ПЛАМЕНИ И В ПРЕДПЛАМЕННОЙ ОБЛАСТИ

Поскольку кинетические закономерности окисления окиси углерода при высоких температурах весьма сложны и не могут считаться окончательно установленными, при проведении желаемого сопоставления следует избегать далеких экстраполяций, в особенности, по температуре. Необходимо сравнивать протекание реакции, по возможности, в тождественных условиях. Таких сопоставимых опытов среди результатов рассматриваемых работ оказывается немного.

Все опыты Н. А. Каржавиной, в которых температура достаточно высока, проводились со смесями, содержащими избыток кислорода. Целесообразно избрать аналогичные смеси из опытов Г. А. Барского и Я. Б. Зель-

* Для некоторых смесей приводится несколько значений в соответствии с данными Г. А. Барского и Я. Б. Зельдовича. Следует оговорить, что в табл. 1 разность $A' - A$ немного завышена, так как, не имея подробных данных, мы принимали для $T_b$ приводимые авторами значения, соответствующие конечным точкам исследуемых температурных интервалов, в то время как следовало бы брать средние значения. Учитывая малую точность экспериментальных данных, такую погрешность следует признать несущественной. Для опытов П. Я. Садовникова и Н. Н. Симонова (см. [7] $A' = 18$): $A' - A = RT_b\ (2{,}5 - n_2) = 0{,}5\ RT_b$.

довича. Указанным требованиям удовлетворяет только серия опытов со смесями, у которых $T_b = 1670°$ K, содержащими примерно 16% CO. В качестве стандартной выбираем смесь 16,0% CO + 17,6% $O_2$ + 66,4% $N_2$, наиболее близкую по составу к смесям рассматриваемых ниже опытов в предпламенной области. Скорость пламени во всей этой серии опытов сохраняет хорошее постоянство в диапазоне изменения содержания кислорода от 11 до 83%.

Результаты опытов Н. А. Каржавиной не могут быть использованы непосредственно, а требуют пересчета. Измеряя скорость реакции в $\% CO_2$, образующейся за 1 сек., она получает

$$\frac{d(\%\ CO_2)}{dt} \approx \frac{\Delta(\%\ CO_2)}{\Delta t} = 0{,}9665\,\frac{\Delta(\%\ CO_2)\,v'}{Sx}, \tag{20}$$

где $t$ — время в секундах, $x$ — число оборотов микрометрического винта, перемещающего пробоотборный капилляр, $x$ пропорционально длине зоны реакции, а следовательно, и времени взаимодействия компонентов; $S$ — поперечное сечение реактора в см², $v'$ — приведенная скорость газового потока с учетом изменения числа молекул при реакции (л/мин.). Проверка показывает, что в правой части (20) множитель 0,9665 следует заменить на 93,63; далее автором пропущен множитель $T/T_0$, учитывающий увеличение объемной скорости в нагретом реакторе.

Для вычисления скорости реакции следует определять количество прореагировавшего вещества, а не изменение процентного содержания. Поскольку абсолютная концентрация $\sim 1/T$, исправленное значение $\Delta(\%\ CO_2)/\Delta t$ даст при $T_0 = 20°$C и $S = 4{,}15$ см² (у реактора $\phi = 23$ мм):

$$\Phi = 9{,}36 \cdot 10^{-6}\, v'\, \frac{\Delta(\%\ CO_2)}{x}, \tag{21}$$

если $\Phi$ измерять в моль/см³·сек.

Таким образом, в конечное выражение для скорости реакции не входит температура реактора, и определенное Н. А. Каржавиной эффективное значение энергии активации (в низкотемпературной области) оказывается все же правильным, несмотря на ошибочность уравнения (20).

Величина скорости реакции должна быть пересчитана к указанным выше стандартным условиям опыта со смесью, содержащей 16,0% CO. Поскольку скорость реакции пропорциональна концентрации окиси углерода, наблюденное значение $\Phi$ следует умножить на величину $\frac{16{,}0}{(\%\ CO)} e^{(1670-T)/\theta}$, где $\theta = RT^2/A$ — характеристический интервал температуры. Для высокотемпературной области опытов Н. А. Каржавиной мы принимаем $A = 40$ ккал/моль, т. е. $\theta = 138{,}5°$.

Далее необходима поправка на концентрацию водяных паров в смеси. Последние содержались только в окиси углерода (до смешения), азотокислородная смесь была сухой. Окись углерода без всякой на то надобности пропускалась через активированный уголь, после чего в ней оставалось, по мнению автора, от 0,8 до 1,0% $H_2O$. Таким образом, концентрация катализатора в реагирующей смеси оказывается не только переменной, но и не вполне определенной.

Результаты всех опытов Г. А. Барского и Я. Б. Зельдовича отнесены авторами к содержанию влаги в смеси в 1,97%. Для пересчета результатов опытов Н. А. Каржавиной к тем же условиям принимаем, что окись углерода содержала 0,9% $H_2O$, а $\Phi \sim \sqrt[4]{(\%\ H_2O)}$. При этом найденное зна-

чение Φ следует умножить на величину $\sqrt[4]{\frac{1,97.100}{0,9\,(\%\,CO)_0}}$, где $(\%\,CO)_0$ — начальная концентрация окиси углерода.

Введем, наконец, поправку на гидродинамические особенности потока смеси. Струя горючей смеси поступала в реакционное пространство из расширяющегося сопла диаметром в 8 мм в узком сечении. Пробы отбирались после расширения струи из центральной части потока. Как указывается самим автором, при этом могла существовать неравномерность распределения скоростей по сечению потока. Ссылаясь на работу Д. Н. Ляховского и С. Н. Сыркина [9], показавших, что скорость центральной части потока на малых расстояниях от среза сопла практически равна скорости газа на выходе из него, автор приходит к выводу, что абсолютная скорость реакции должна быть в 12 раз больше вычисляемой в предположении постоянства скорости истечения по всему сечению реактора.

Необходимо оговорить, что истечение в реакторе и в опытах Д. Н. Ляховского и С. Н. Сыркина не тождественны. Эти авторы исследовали так называемую затопленную струю, истекающую из насадка в бесконечное пространство, чего нет в реакторе. Далее в опытах с затопленной струей изучался сильно турбулизованный быстрый поток, в то время как в опытах Н. А. Каржавиной значение Re не превосходит нескольких сотен. Отсутствие других данных вынуждает все же принять скорость осевого потока струи постоянной. Ограничимся лишь исправлением: абсолютная скорость реакции должна быть не в 12, а в 8,27 раза ($23^2/8^2$) больше вычисляемой для равномерного течения.

Суммируя все вышеуказанные поправки, получаем следующее выражение для скорости реакции Φ′, приведенной к стандартным условиям:

$$\Phi' = 4,645\cdot 10^{-3}\,\frac{v'\Delta(\%\,CO_2)}{x\,(\%\,CO)\sqrt[4]{(\%\,CO)_0}}\,e^{(1670-T)/\theta}. \qquad (22)$$

В табл. 2 приведены пересчитанные нами результаты опытов, проводившихся при температурах, близких к 1670° K.

Таблица 2

| $T$°K | Средний состав в % | | $\Delta$ (%$CO_2$) | $x$ | $v'$ л/мин. | Φ′ $\frac{\text{моль}}{\text{см·сек.}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | CO | $O_2$ | | | | |
| 1663 | 11,45 | 28,3 | 2,3 | 0,5 | 14,6 | 0,0127 |
| 1653 | 17,05 | 20,9 | 3,98 | 0,5 | 15,8 | 0,0160 |
| 1673 | 24,85 | 31,7 | 3,82 | 0,313 | 15,8 | 0,0149 |
| 1673 | 10,82 | 27,6 | 3,00 | 0,5 | 14,5 | 0,0163 |
| 1703 | 15,92 | 18,0 | 3,74 | 0,5 | 16,1 | 0,0111 |
| 1663* | 11,45 | 28,4 | 2,30 | 0,5 | 14,6 | 0,0127 |

* В тексте указано $T = 1660°$ C, что, вероятно, ошибочно.

Из уравнений (4) и (17) следует

$$\Phi_m = \frac{(u\rho)^2\,a_0 C\,(T_b - T_0)^{n_1+1}}{2n_1!\,Fk\theta^{n_1+1}}. \qquad (23)$$

Учитывая, что

$$C(T_b - T_0) = a_0 h, \tag{24}$$

$$\rho_0 = \frac{\overline{M}\cdot 273}{2{,}24\cdot 10^4\, T_0}, \tag{25}$$

$$a_0 = \frac{M_{CO}\,(\%CO)}{\overline{M}\cdot 100}, \tag{26}$$

где $M$ — молекулярный вес; ($\overline{M}$ — средний для смеси) и переходя к измерению скорости реакции в моль / см³·сек (по CO *), получим

$$\Phi_m = \frac{u_n^2\,(T_b - T_0)^{n_1}\, h M_{CO}}{2n_1!\, Fk\theta^{n_1+1}} \left[\frac{(\%\,CO)\cdot 273}{2{,}24\cdot 10^6\, T_0}\right]^2. \tag{27}$$

При горении смеси окиси углерода с избытком кислорода следует принимать $n_1 = 1$, $F = 1$, так как реакция имеет нулевой порядок по кислороду, а концентрация воды остается неизменной. Принимаем $T_0 = 285°$ K, что следует из содержания водяных паров, $Q = hM_{CO} = 6{,}76\cdot 10^4$ кал / моль; $u_n = 8{,}3$ см / сек, $\theta = 138{,}5°$. Теплопроводность при температуре горения можно оценить по формуле Сезерленда. Исходя из известного значения теплопроводности смеси $k_{T_k}$ при температуре $T_k$, можно считать

$$k_{T_b} = k_{T_k} \frac{T_k + B}{T_b + B}\left(\frac{T_b}{T_k}\right)^{3/2}, \tag{28}$$

где $B$ — константа Сезерленда.

Для вычисления теплопроводности смеси газов используем приводящуюся в работах Я. Б. Зельдовича формулу:

$$\lg k = \alpha_1 \lg k_1 + \alpha_2 \lg k_2 + \ldots, \tag{29}$$

где $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$ — молярные доли соответствующих компонентов. Для константы Сезерленда смеси $B$ будем считать

$$B = \alpha_1 B_1 + \alpha_2 B_2 + \ldots \tag{30}$$

Принимаем: $B_{CO} = 122$, $B_{\text{воздуха}} = 119$; при $T_k = 380°$ K $k_{CO} = 7{,}427\cdot 10^{-5}$, $k_{\text{воздуха}} = 7{,}388\cdot 10^{-5}$ кал / см·сек·град [10]. Для смеси 16,0% CO + 84,0 % воздуха $k_{1670} = 1{,}86\cdot 10^{-4}$ кал / см·сек·град.

Подставляя все указанные значения в (27), получим $\Phi_m = 0{,}042$ моль/см³·сек., т. е. значение, всего в 2,5—4 раза отличающееся от найденного выше для предпламенной реакции. Напомним, что вопрос о расхождении данных Н. А. Каржавиной, Г. А. Барского и Я. Б. Зельдовича о влиянии водяных паров на скорость реакции остается открытым, и при вычислениях нам приходилось прибегать к далекой экстраполяции по их содержанию. Далее при интегрировании в уравнении (8) мы не учли непостоянство энергии активации, а использованное при вычислениях его значение не вполне достоверно. Поэтому расхождение между обоими значениями Ф нельзя считать значительным.

Изложенное иллюстрирует неиспользованные возможности теории нормального горения в вопросе глубокого изучения кинетики реакции в пламени и представляется одним из убедительных доказательств ее справедливости.

---

* CO — недостающий компонент, определяющий тепловой эффект реакции.

## О ГОРЕНИИ НИТРОГЛИКОЛЯ

Для полноты освещения вопроса об определении абсолютного значения скорости реакции в пламени следует рассмотреть известную работу .. Ф. Беляева о горении нитрогликоля [11]. Несмотря на неоднократное итирование в литературе по вопросам горения, противоречия, имеющиеся в этой работе, до настоящего времени не были вскрыты.

Основной задачей автора было доказательство справедливости его теории горения взрывчатых веществ, согласно которой реакция протекает е в конденсированной, а в газовой фазе после испарения. Эта теория убеительно обосновывается результатами этой, а также других работ автора. При решении основной задачи А. Ф. Беляев успешно производит также определение температурного коэффициента скорости реакции в пламени, казывающегося близким к значению, найденному из исследования редпламенной кинетики.

Сопоставление кинетики реакции в пламени и предпламенной области А. Ф. Беляев производит на основании неопубликованных данных А. Я. Апина. Последним (по А. Ф. Беляеву) установлен сложный механизм реакции: ее первая стадия — распад нитрогликоля — оказывается мономолекулярной и характеризуется значениями $A = 35$ ккал/моль и предэкспоненциального множителя в константе скорости реакции $B = 10^{14}$. Однако анализ полученных данных о горении нитрогликоля приводит А. Ф. Беляева к выводу о том, что реакция в пламени протекает по второму порядку, т. е. ее скорость пропорциональна квадрату давления.

Для объяснения такого различия А. Ф. Беляев полагает, что скорость дезактивации молекул нитрогликоля в пламени мала; при этом, как известно из теории мономолекулярных реакций, последние протекают по второму порядку, и их скорость определяется числом активирующих двойных соударений. На этом основании А. Ф. Беляев сравнивает абсолютную скорость реакции в пламени не с величиной, соответствующей данным А. Я. Апина, а со скоростью реакции, найденной из числа двойных соударений, приходя к выводу о их хорошем согласии между собой.

Сам А. Ф. Беляев замечает имеющееся в его рассуждениях противоречие. Нельзя объяснить, почему при реакции в пламени вероятность дезактивации активной молекулы мала, в то время как в опытах А. Я. Апина при более низких давлениях и температурах она оказывается достаточной для установления первого порядка. Однако это противоречие не единственное.

Определение $\Phi_m$ по числу двойных соударений дает значение того же порядка величины, что и у находимого из скорости пламени. Однако при этом принимается, что вероятностный фактор реакции равен единице. Между тем известно, что вероятностные факторы при реакциях таких сложных молекул, как нитрогликоль, обычно бывают очень малы.

Однако при сопоставлении с реакцией в пламени величину Φ для предпламенной области следовало вычислять не из числа соударений, а экстраполируя определенные А. Я. Апиным эмпирические закономерности к температуре горения, что дает $\Phi = 2{,}6 \cdot 10^6$ г/см³·сек, в то время как в пламени при $n = 1$, $\Phi_m = 130$ г/см³·сек.

Между тем при протекании мономолекулярных реакций в условиях большой вероятности дезактивации молекул скорость реакции была бы не больше, а много меньше, чем при реакции, осуществляющейся через двойные соударения молекул, поскольку в последнем случае нет дезактивации, тормозящей процесс. Надо полагать, что распад нитрогликоля в пламени имеет сложный, стадийный механизм. При этом $T_b$, вычисляемая А. Ф. Беляевым по данным анализа продуктов горения, может быть существенно выше истинной температуры продуктов первичного распада, определяющей скорость горения, что имеет место и для ряда других процессов.

Вопрос об абсолютных значениях скорости распада нитрогликоля пламени приходится оставить открытым до получения более надежн сведений о механизме реакции, как и для многих других горючих систе Приходится констатировать, что смеси окиси углерода являются пок единственным объектом, допускающим такое сопоставление.

## ВЫВОДЫ

1. Уточнено уравнение Я. Б. Зельдовича для скорости реакции в пла мени.

2. Вычислены абсолютные значения скорости предпламенной реакци окисления окиси углерода по данным Н. А. Каржавиной.

3. Абсолютные значения скоростей реакции окисления окиси углерод в пламени и предпламенной области удовлетворительно согласуютс между собой.

4. Показана недостаточность сведений о кинетике разложения нитр гликоля для сопоставления абсолютных скоростей реакции в пламени и предпламенной области.

Академия наук АзССР
Институт физики и математики
Баку

Поступила
11.VI.1954

## ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович и Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. хими 12, 100, 1938.
2. Я. Б. Зельдович и Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, 10, 1116, 1940.
3. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, 24, 483, 1940.
4. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонации газов, Изд-во АН СССІ 1944.
5. Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 22, 27, 1948.
6. Я. Б. Зельдович и В. В. Воеводский, Тепловой взрыв и распро странение пламени в газах, Изд. Моск. механич. ин-та, 1947.
7. Г. А. Барский и Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, 25, 523, 195
8. Н. А. Каржавина, Журн. физ. химии, 19, 551, 1945.
9. Д. Н. Ляховский и С. Н. Сыркин, Журн. техн. физ., 7, 505, 1937
10. Д. Кэй и Г. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ИИЛ, 1949.
11. А. Ф. Беляев, Журн. физ. химии, 14, 1009, 1940.

1956 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXX, вып. 2

# О ПОГЛОЩЕНИИ БУТИЛЕНА СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

*Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков*

Гетерогенные кислотно-каталитические процессы, особенно в области концентрированных растворов, нашли широкое промышленное применение. Однако экспериментальные работы в этой области очень скудны, а в области теории намечены лишь пути разрешения отдельных вопросов. Описанные в литературе экспериментальные данные и существующие теории преимущественно относятся к области разбавленных растворов или к жидко-гомогенным системам.

Особенно важным является выяснение причин катализирующей способности кислот и меры этой способности. В связи с этим возникает настоятельная необходимость проведения экспериментальных исследований в этой области.

Нами были исследованы термодинамика и кинетика химического поглощения олефинов кислотами. Выбор этого объекта исследования продиктован еще тем обстоятельством, что на основе олефиновых углеводородов при каталитическом действии различных кислот в громадных количествах синтезируются такие важные продукты, как этилбензол, изопропилбензол, различные полимеры олефинов, галоидалкилы, спирты и т. д. Поглощение олефинов кислотами является важным звеном этих процессов.

Как известно, основные работы, касающиеся проблемы взаимодействия олефинов и кислот, принадлежат великому русскому химику А. М. Бутлерову. Труды А. М. Бутлерова легли в основу последующих многочисленных исследований, посвященных данному вопросу, и явились в той или иной мере фундаментом вышеназванных синтезов. Интерес к этой области химии не ослабел и сейчас. Свидетельством этого являются многочисленные работы и патенты, появляющиеся в нашей отечественной и заграничной литературе.

Вопросу скорости поглощения олефинов кислотами посвящены работы А. Ф. Добрянского [1], М. Б. Марковича [2, 3], В. В. Пигулевского [4] и другие [5]. Однако всем им присущ один принципиальный методический недостаток. Во всех этих работах для исследования брались большие количества кислоты в расчете на единицу действующей поверхности. Кроме того, ряд авторов работал не с чистыми газами, а со смесями их. Благодаря этому, как показывает анализ их данных, в этих работах скорость химической реакции лимитировалась внутренней и внешней диффузией газов.

Мы изучали поглощение олефинов в пленках кислот таких толщин, при которых процесс не лимитировался диффузией в жидкой фазе. Внешняя диффузия исключалась применением чистого газа.

## ХИМИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ГАЗОВ СЛОЕМ ЖИДКОСТИ

Как известно, при поглощении олефинов кислотами образуются кислый эфир, средний эфир, полимеры и т. д. Мы провели опыты в таких условиях, при которых в основном образовывался кислый эфир с незначительными примесями среднего эфира.

Рассмотрим случай, когда олефин находится в газовой фазе, а кислота распределена на поверхности в виде столь тонкого слоя, что все диффузионные процессы протекают значительно быстрее, нежели химическая реакция превращения олефинов в алкилкислоты.

Тогда наблюдаемая скорость реакции будет равна

$$\frac{d(V\Delta p)}{dt} = k_1' c_0 c_к v - k_2 c_а v, \quad (1)$$

где $\Delta p$ — изменение давления олефинов в паровой фазе в атмосферах; $V$ — свободный объем реактора, или объем паровой фазы (выраженный в единицах молярного объема газов); $v$ — объем пространства, где происходит реакция, т. е. объем кислот; $c_0$, $c_к$, $c_а$ — соответственно текущие концентрации в моль/л растворенного олефина, кислоты и алкилкислоты.

Ввиду большой скорости физического растворения можно предположить, что в любой момент времени концентрация физически растворенного олефина ($c_0$) будет находиться в равновесии с давлением олефина в газовой фазе ($p$) по закону Генри. Тогда, заменяя $c_0$ через $k_г\ p$; $c_а v$ через $V\Delta p$; $k_1\ k_г\ c_к v/V$, через $k$, $p$ через $p_0 - \Delta p$, где $p_0$ — начальное давление олефина, после интегрирования уравнения (1) получим

$$\bar{k} = \frac{K}{(K+1)t} \ln \frac{\alpha_\infty}{\alpha_\infty - \alpha}, \quad (2)$$

где $K = \frac{k_1'}{k_2}$; $\alpha = \frac{\Delta p}{p_0}$; $\alpha_\infty = \frac{\Delta p_\infty}{p_0}$; $K$ — константа равновесия; $k_1'$, $k_2$ — константы скорости прямой и обратной реакции.

Знак $\infty$ относится к равновесным состояниям.

Заметим, что если скорость измеряется по изменению давления, то константа скорости обратно пропорциональна газовому объему реактора и всегда прямо пропорциональна общему количеству кислоты, содержащейся на поверхности.

Таким образом в опытах, проведенных при различных объемах и с разным количеством кислоты, при сопоставлении констант скоростей необходимо делать соответствующее приведение последних к литру объема и грамму кислоты.

При достижении равновесия уравнение (1) примет вид:

$$k_1' c_0 (c_{0,к} - c_{а,\infty}) = k_2 c_{а,\infty}, \quad (3)$$

где $c_{0,к}$ — исходная концентрация кислоты, значок $\infty$ обозначает, что концентрации равновесные.

Обозначим $c_{а,\infty}/c_{0,к} = \beta$, где $\beta$ означает долю алкилированной кислоты.

Из (3) получим

$$K' = \frac{k_1' k_г}{k_2} = \frac{\Delta p}{p_0 - \Delta p} \frac{V}{m} \frac{1}{1-\beta}, \quad (4)$$

где $m$ — количество кислоты.

Из соотношения (4) следует, что при постоянном объеме газовой части реактора, постоянном количестве кислоты и при условии малой доли алкилирования кислоты за константу равновесия можно принять отношение:

$$\frac{\Delta p}{p_0 - \Delta p} = \frac{\Delta p}{p_р}, \quad (5)$$

$p_р$ — равновесное давление.

Так как в константу равновесия $K$ входят две величины $k_1'/k_2$ и $k_р$, зависящие от температуры, причем температурный коэффициент первой величины определяется теплотой реакции образования алкилкислоты из растворенного олефина и кислоты ($q$), а температурный коэффициент второй — теплотой конденсации олефина ($\lambda$), следовательно:

$$K = Ae^{Q/RT} = Ae^{\lambda/RT} e^{q/RT} \quad (6)$$

и теплота поглощения $Q$ будет равна $q + \lambda$.

Перейдем к вопросу о зависимости константы равновесия от концентрации кислоты. Пока рассматривалось относительное изменение константы равновесия в зависимости от различных параметров при постоянной концентрации кислоты, можно было пользоваться в кинетическом уравнении (1) концентрациями, в данном же случае необходимо пользоваться только термодинамическими активностями компонентов.

В этом случае при равновесии будет справедливо уравнение:

$$k_1' f_0 c_0 f_к c_к = k_2 f_а c_а,$$

где $f_0$, $f_к$, $f_а$ — коэффициенты активности растворенного олефина, кислоты и алкилкислоты, и все концентрации равновесные. Заменяя $c_к = c_{0,к} - c_а$, получим

$$\frac{k_1'}{k_2}\frac{f_0 f_к}{f_а} = \frac{c_a}{c_{0,k} - c_a}\frac{1}{c_0},$$

после замены $\frac{f_0 f_к}{f_а} = F_\alpha$ получим

$$p_р k_г \cdot \frac{k_1'}{k_2} F_\alpha = \frac{\beta}{1-\beta}. \qquad (7)$$

Это уравнение связывает долю алкилированной кислоты с упругостью олефина над ней, температурой и концентрацией кислоты.

Температурная зависимость в этом отношении определяется множителем $k_г$ и $k_1'/k_2$, изменение концентрации сказывается через $F_\alpha$, где индекс $\alpha$ указывает на зависимость данной величины от процента содержания кислоты.

Функциональная зависимость $k_г \frac{k_1'}{k_2}$ выражается уравнением (6). Что касается аналитического выражения $F_\alpha = \varphi(\alpha)$, то этот вопрос является более сложным. В литературе [6] имеются экспериментальные данные по определению $f_к$ для различных концентраций серной кислоты; что касается $f_0$ и $f_а$, то таких данных в литературе нет.

Поэтому мы здесь сделаем ряд допущений, которые подвергнем проверке на опыте. Предположим, что $f_0$ для всех концентраций равно единице. Это равносильно тому, что раствор олефина является идеальным, его концентрация в жидкости подчиняется закону Рауля, т. е. молярное содержание его в жидкой пленке равняется относительной упругости пара.

Далее будем считать, что $f_а$ при малых изменениях не зависит от $c_к$; короче говоря, все изменения мы считаем зависящими практически только от $f_к$.

Коэффициент активности серной кислоты, определяемый электрохимическим способом весьма сложным образом, изменяется с концентрацией [7].

Мы воспользуемся опытными значениями $K' = K\frac{V}{m}$ для того, чтобы найти аналитический вид функции $F_\alpha = \varphi(\alpha)$.

Для значительного участка изменения концентрации серной кислоты эту зависимость можно выразить в виде

$$\lg f_к = 1 + b\alpha; \lg K' = a + b\alpha, \qquad (8)$$

где $\alpha$ — концентрация серной кислоты, выраженная в моляльности. Тогда уравнение (7) примет вид:

$$\frac{\beta}{1-\beta} = A' e^{Q/RT} p \cdot 10^{(a+b\alpha)}. \qquad (9)$$

Определив из опыта $Q$, $a$, $b$, можно вычислить по формуле (9) значение степени алкилирования кислоты при заданном давлении, температуре

и концентрации кислоты; учитывая, однако, что справедливость формулы ограничена интервалом концентраций, где зависимость $f_к$ от $\alpha$ удовлетворяет формуле (8).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами была измерена поглощаемость пропилена и бутилена серной кислотой. Все опыты проводились на вакуумно-статической установке, описанной в статье авторов [7].

В этом сообщении излагаются результаты, полученные при поглощении бутилена серной кислотой. Во всех опытах свободный объем реактора был равен 226 мл. Бутилен получался из н-бутилового спирта дегидратацией его над окисью алюминия при 380° С.

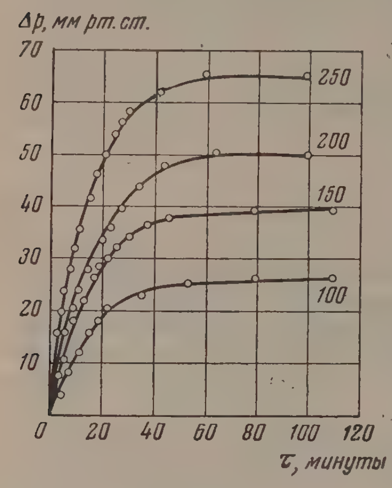



Рис. 1

Полученный таким образом бутилен содержал 75—80% бутена-I и 20—25% бутена-II.

Т е р м о д и н а м и к а  п р о ц е с с а. На рис. 1 показан в качестве примера кинетический ход поглощения бутилена 65% серной кислотой при 95° С. В этих опытах количество кислоты было 2,65 г. Пользуясь данными таких кривых, можно вычислить равновесное давление газа. Так, если вычесть из начального давления ($p_0$) максимальное (равновесное) количество поглощенного газа $\Delta p_\infty$, то получаются равновесные давления ($p_р$), т. е. $p_р = p_0 - \Delta p_\infty$. Они позволяют установить связь между равновесным давлением и поглощенным количеством газа. В табл. 1 и на рис. 2 приведены полученные таким образом данные при различных температурах.

Как видно из рис. 2, при данной температуре и концентрации кислоты между количеством поглощенного бутилена и равновесным давлением

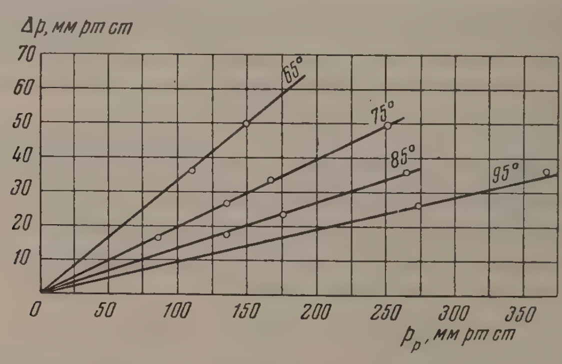



Рис. 2

наблюдается линейная связь. Таким образом в условиях нашего опыта поглощение бутилена серной кислотой довольно точно подчиняется закону Генри.

Рассмотрим табл. 1, 2 и рис. 2. В этих таблицах $K$ — константа равновесия, рассчитанная из условий опыта, и $K'$ — константа равновесия в рас-

Таблица 1

**Зависимость количества поглощенного бутилена от равновесного давления при различных температурах**

Поглощение н-бутилена серной кислотой; $V = 226$ мл; 70% $H_2SO_4$; $m = 2{,}65$ г

| °C | Начальное давление в мм рт. ст. | Равновесное давление в мм рт. ст. | Поглощенное количество | | K |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | в мм рт. ст. | в молях · $10^{-5}$ | |
| 75 | 101 | 84,5 | 16,5 | 17,2 | 0,196 |
| 75 | 151 | 135,0 | 26,0 | 26,1 | 0,193 |
| 75 | 201 | 167,5 | 33,5 | 35,0 | 0,200 |
| 75 | 300 | 251,0 | 49,0 | 51,6 | 0,196 |
| 85 | 152 | 134,5 | 17,5 | 17,75 | 0,130 |
| 85 | 200 | 176,5 | 23,5 | 23,8 | 0,133 |
| 85 | 300 | 264,5 | 35,5 | 36,0 | 0,134 |
| 95 | 301 | 275,5 | 25,5 | 25,1 | 0,093 |
| 95 | 400 | 362,5 | 37,5 | 37,0 | 0,103 |
| 65 | 151 | 115,5 | 35,5 | 38,1 | 0,308 |
| 65 | 200 | 151,0 | 49,0 | 54,8 | 0,324 |

Таблица 2

**Значение константы равновесия поглощения бутилена серной кислоты; $m = 2{,}65$ г**

| °C | K | K' | lg K' |
|---|---|---|---|
| 65 | 0,305 | $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ | —1,585 |
| 75 | 0,20 | $1{,}705 \cdot 10^{-2}$ | —1,768 |
| 85 | 0,135 | $1{,}15 \cdot 10^{-2}$ | —1,939 |
| 95 | 0,0925 | $7{,}87 \cdot 10^{-3}$ | —2,104 |

чете на 1 г кислоты и 1 л свободного объема реактора. Как видно, константы равновесия в пределах каждой температуры и концентрации кислоты остаются постоянными при различных равновесных давлениях. В наших опытах максимальное значение $\beta = 1{,}95 \cdot 10^{-2}$ настолько мало, что им можно пренебречь по сравнению с единицей, что мало искажает линейную связь между $\Delta p$ и $p_р$. Эти результаты указывают на справедливость выведенной нами формулы для константы равновесия.

Приведенные данные позволяют вычислить теплоту поглощения.

Теплота поглощения $Q$, найденная из зависимости lg $K$ от $1/T$, равна 12,2 ккал/моль. Так как эта теплота поглощения равна сумме теплоты образования алкилкислоты и теплоты испарения бутилена (5,4 ккал/моль), то теплота реакции при образовании алкилкислоты из серной кислоты и растворенного бутилена равна 6,8 ккал/моль.

Константа равновесия $K$ может иметь различное численное значение при различных концентрациях кислоты (при данной температуре) вследствие изменения отношения коэффициентов активности реагентов к продуктам реакции с изменением концентрации кислоты. Для определения этого изменения проводились опыты при 75° С и при различных концентрациях кислоты. Полученные данные приведены в табл. 3.

Как видно из приведенных данных, между логарифмом константы равновесия ($K$) и концентрацией кислоты $\alpha$ (моляльность) существует линейная связь, и эту связь можно выразить в виде эмпирического уравнения:

$$\lg K' = 0{,}0173\alpha + 0{,}471. \quad (10)$$

Таблица 3

**Влияние концентрации кислоты на константу равновесия при 75° С; $m = 2{,}65$ г**

| % кислоты | Начальное давление в мм рт. ст. | Равновесное давление в мм рт. ст. | Поглощ. количество газа | | $K$ | lg $K$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | в мм рт. ст. | в молях·$10^{-3}$ | | |
| 60 | 300 | 265 | 35 | 36,5 | 0,132 | —0,88 |
| 65 | 200 | 174 | 27 | 28,2 | 0,155 | —0,81 |
| 65 | 200 | 175 | 25 | 26,1 | 0,143 | —0,846 |
| 70 | 200 | 165 | 35 | 36,5 | 0,212 | —0,674 |
| 75 | 200 | 150 | 50 | 52,2 | 0,333 | —0,47 |
| 80 | 100 | 54 | 46 | 48,0 | 0,852 | —0,07 |

После того как уже известны теплота растворения, зависимости константы равновесия поглощения от температуры и концентрации кислоты, можно будет написать аналитическое выражение уравнения $\beta = \varphi(t^\circ, p, \alpha)$, позволяющее вычислить концентрацию алкилкислоты при заданной температуре, концентрации кислоты и давлении бутилена:

$$\frac{\beta}{1-\beta} = 1{,}05\cdot 10^{-10}\cdot p e^{12200/RT}\cdot 10^{0{,}0173\alpha + 0{,}471}. \quad (11)$$

где $p$ в атм.

К и н е т и к а  п о г л о щ е н и я. Константа скорости реакции (поглощения) вычислялась по уравнению обратимой мономолекулярной реакции.

Константа скорости, вычисленная таким образом, имела одинаковые значения при различных давлениях бутилена, и логарифмические анаморфозы уравнения дали хорошие прямые линии.

Все это указывает, что поглощение бутилена серной кислотой во времени протекает, действительно по закону обратимой мономолекулярной реакции.

В л и я н и е  т е м п е р а т у р ы  н а  с к о р о с т ь  р е а к ц и и. Для вычисления энергии активации образования кислого эфира скорость поглощения измерялась при температурах 65, 75, 85 и 95° С. Полученные данные приведены в табл. 4. В таблице $k$ — константа скорости, рассчитанная из условий опыта, в мин$^{-1}$. Как видно из приведенных данных, энергия активации близка к нулю. Необходимо отметить, что найденная таким образом энергия активации является не

Таблица 4

**Влияние температуры на константу скорости реакции; $m = 2{,}65$ г**

| °C | $p_0$ | $\Delta p$ | $k$ | °C | $p_0$ | $\Delta p$ | $k$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 75 | 101 | 16,5 | 0,0157 | 85 | 300 | 35,5 | 0,0154 |
| 75 | 151 | 25,0 | 0,0151 | 85 | 300 | 35,5 | 0,0161 |
| 75 | 201 | 33,5 | 0,0152 | 85 | 300 | 35,5 | 0,0151 |
| 75 | 300 | 49,5 | 0,0144 | 95 | 301 | 25,5 | 0,0146 |
| 85 | 300 | 49,5 | 0,0144 | 95 | 400 | 37,5 | 0,0168 |
| 85 | 152 | 17,5 | 0,0154 | 65 | 150 | 35,5 | 0,0147 |
| 85 | 200 | 23,5 | 0,0149 | 65 | 200 | 49,0 | 0,0156 |
| 85 | 300 | 35,5 | 0,0147 | | | | |

истинной энергией активации процесса, а эффективной, она меньше истинной, по крайней мере, на теплоту испарений бутилена. Это является следствием того, что концентрация бутилена, растворенного по закону Генри при постоянном давлении, при котором проводились все опыты для определения энергии активации, изменяется с температурой и падает в соответствии с теплотой испарения.

Зависимость скорости поглощения от концентрации кислоты. Вопрос о влиянии концентрации кислоты на скорость различных кислотно-каталитических процессов весьма актуален. Зачастую повышение концентрации оказывает более сильное влияние на увеличение скорости реакции, чем повышение температуры. Кроме того, выяснение этой зависимости позволяет приготовить катализатор с заданной активностью и облегчает возможность установления механизма реакции.

Исходя из этого, скорость поглощения измеряли при 75° C при различных концентрациях серной кислоты (в пределах 60—80%). В этих опытах количество кислоты было 1,62 г.

Полученные данные приведены в табл. 5.

Таблица 5

**Влияние концентрации кислоты на константу скорости при 75° C; $m = 1{,}62$ г**

| Концентрация кислоты в % | $H_0$ | $p_0$ | $k$ | $k_1$ | $\lg k_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 60 | —4,32 | 300 | 0,00364 | 0,0005 | —3,302 |
| 65 | —4,89 | 200 | 0,0092 | 0,00126 | —2,90 |
| 65 | —4,89 | 201 | 0,00805 | 0,0011 | —2,957 |
| 70 | —5,54 | 200 | 0,0198 | 0,00271 | —2,567 |
| 75 | —6,16 | 200 | 0,048 | 0,00657 | —2,192 |
| 75 | —6,16 | 100 | 0,0545 | 0,0076 | —2,218 |
| 80 | —6,82 | 100 | 0,159 | 0,0218 | —1,662 |

В таблице $k_1$— константа скорости из расчета на 1 г кислоты и 1 л свободного объема реактора, $H_0$ — функция кислотности Хамметта.

Как видно из приведенных данных, между $\lg k_1$ и $H_0$ существует линейная связь, которую можно выразить в виде эмпирического уравнения:

$$\lg k_1 = -0{,}632 H_0 - 6{,}05.$$

## ВЫВОДЫ

1. В работе дан метод и формулы, позволяющие вычислить скорость и равновесное количество поглощенного газа кислотами при заданных внешних условиях.

2. Изучены термодинамика и кинетика поглощения бутилена серной кислотой.

3. Показано, что в условиях опыта поглощение подчиняется закону Генри.

4. Дано эмпирическое уравнение, позволяющее вычислить концентрацию алкилкислоты при заданных температуре, концентрации серной кислоты и давлении бутилена.

5. Показано, что поглощение во времени подчиняется закону обратимой мономолекулярной реакции.

6. Изучено влияние температуры на скорость реакции и показано, что эффективная энергия активации близка к нулю.

7. Изучено влияние концентрации кислоты на скорость реакции и дано эмпирическое уравнение этой зависимости.

Среднеазиатский государственный
университет
Ташкент

Поступила
14.VII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Добрянский, Нефтяное хозяйство, 11, 563, 1930.
2. М. Б. Маркович, В. Г. Моор, Нефтяное хозяйство, 11, 604, 1930.
3. М. Б. Маркович, В. Г. Моор и М. И. Дементьева, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, Ленинград, вып. 1, 77, 1933.
4. В. В. Пигулевский и Н В. Рудакова, Материалы по крекингу и химической переработке его продуктов, Ленинград, вып. 1, 67, 1933.
5. H. S. Davis a. R. Schuler, Journ. Amer. Chem. Soc. 52, 604, 1930.
6. Справочник химика, Госхимиздат, М., 1952, т. 3.
7. Х. Р. Рустамов и Н. М. Чирков, Журн. физ. химии, 29, 2113, 1955.

# ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКАХ

## I. НАПРЯЖЕНИЯ В ОСАДКАХ ЦИНКА

*К. М. Горбунова и О. С. Попова*

В процессе исследования причин снижения механических свойств стали при цинковании возникла мысль о том, что помимо влияния водорода снижение прочности может быть также обусловлено напряжениями в поверхностном слое изделия. Эти напряжения могут возникать под влиянием механического воздействия, сцепленного с изделием слоя покрытия (электролитического). В связи с этим представляет интерес изучение величины и знака внутренних напряжений, возникающих в электроосажденных металлах.

Кроме того, внутренние напряжения в осадках являются причиной растрескивания и отслаивания осадка, что может приводить к коррозионной неустойчивости изделия. Это является нежелательным при нанесении покрытий как защитных, так и декоративных. С другой стороны, представляют интерес и вопросы, связанные с природой и механизмом возникновения этих напряжений. Последнему вопросу посвящено много работ, однако до сих пор однозначного решения он не получил.

Еще в работах Ферстера [1] и ранних работах Кольшюттера с сотрудниками [2], на которые ссылается в своем учебнике Биллитер [3], высказывалось предположение, что внутренние напряжения в осадках никеля, хрома, кобальта, железа связаны с неравномерным распределением по глубине, включающегося в осадок водорода.

Эта точка зрения, однако, не получила последующего экспериментального подтверждения; в противоречии с ней оказался и тот факт, что в хромовом осадке величина внутренних напряжений сохраняется постоянной вплоть до начала его растрескивания.

Вместе с тем Кольшюттер и Якобер [2] допускали и другую причину явления, сводящуюся к тому, что выделение металла в начальный момент на катоде происходит в форме неустойчивой метастабильной модификации с большим запасом свободной поверхностной энергии. С течением времени происходит переход к более устойчивой в данных условиях модификации. Отличие в параметрах решеток этих модификаций и обуславливает появление напряжений в системе.

В. И. Архаров и С. А. Немнонов [4], изучая внутренние напряжения в осадках хрома, также пришли к заключению, что они возникают в результате объемных изменений, связанных с превращением метастабильной гексагональной фазы внедрения Cr—H в стабильную модификацию кубического хрома.

Ряд других исследователей [2,3] отмечают влияние на величину внутренних напряжений коллоидов, присутствующих в электролите и адсорбирующихся кристаллами осаждаемого металла. Как и в случае водорода, предполагается, что напряжения в осадке возникают в результате неравномерного — по глубине осадка — распределения коллоида.

Позднее [5] высказывались соображения о том, что внутренние напряжения могут явиться результатом отличия параметров решетки в поверхностных слоях кристаллов от их нормальной величины (эффект Ленард-Джонса). Сторонники подобных воззрений считают, что поверхностные слои, оказавшись при дальнейшем росте в глубине осадка, стремятся принять значения параметров, соответствующие нормальной их величине. Возникающие при этом отличия в строении (параметрах) поверхностных и глубинных слоев осадка могут явиться причиной напряжений в осадке. Однако в схему представлений не укладываются экспериментальные данные, указывающие на возможность появления для одного и того же металла, в зависимости от условий осаждения, напряжений различного знака.

В работе Филипса и Глифтона [6], посвященной исследованию напряжений в электроосадках никеля, высказывается ряд соображений по вопросу о природе явления. Так, авторы допускают, что водородная хрупкость и напряжения в осадках не зависимы друг от друга. Свои соображения о том, что возникающие при нанесении никелевых покрытий на сталь напряжения не являются результатом водородной хрупкости, авторы подтверждали исследованиями, проведенными с серией образцов, полученных

либо сразу после покрытия, либо после термообработки, либо после выдержки в течение 30 дней при атмосферных условиях. Во всех случаях величина напряжения в осадках, несмотря на существенное отличие в величине водородной хрупкости, оказалась одной и той же. Авторы отмечают также, что в процессе очистки и декапировки стальных изделий напряжения не изменялись или не возникали совсем, в то время как водородная хрупкость появлялась. Авторы указывают, что напряжения в пластичных осадках больше, чем в хрупких.

Существенный интерес для выяснения причин возникновения напряжений в металле при электрокристаллизации, представляют результаты рентгеновских исследований Б. М. Ровинского с сотрудниками [7] и В. Н. Жданова [8], проведенных с металлами, подвергнутыми воздействию внешних механических сил.

Сопоставление всех литературных данных по вопросу о напряжениях в электролитических осадках, к сожалению, не позволяет однозначно оценить их величины из-за отсутствия полных данных об условиях получения этих осадков.

В итоге изучения литературы приходится придти к заключению, что до сих пор, несмотря на значительный интерес к этой проблеме, вопрос о причине появления напряжений в осадках и изменения их характера под влиянием изменения условий электролиза остается невыясненным.

В настоящей работе приводятся некоторые материалы, характеризующие изменения внутренних напряжений в цинковых покрытиях в зависимости от условий электролиза и толщины осадков.

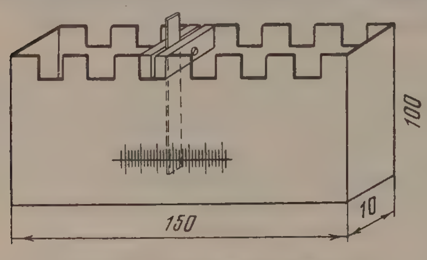


Рис. 1. Схема электролизера

Наряду с изучением механических свойств покрытий производилось электрономикроскопическое и рентгенографическое исследование осадков.

**Исследование напряжений.** Напряжения в осадках цинка изучались методом гибкого катода. В процессе электролиза велись наблюдения за отклонением нижнего края катода ($\delta$ — стрела прогиба) во времени.

В качестве катода использовалась медная пластинка толщиной 40—80 μ, шириной 6 мм и длиной 50—60 мм. Электролизером служила плоскопараллельная кювета из плексигласа (рис. 1) с нанесенными на нее делениями; цена деления 1 мм. Наблюдения при больших отклонениях велись при помощи эпидиаскопа, при малых — использовался микроскоп. Катод укреплялся жестко одним концом в специальном держателе, который также жестко укреплялся в пазах плоскопараллельной кюветы. Одна сторона катода покрывалась изолирующим лаком. Анодом служил литой цинк. В цепь был включен кулонометр. Модуль Юнга материала пластин, употребляемых в качестве катодов, определялся в каждом случае отдельно.

Расчет величины внутренних напряжений в осадке проводился по формуле [9, 10]:

$$S = \frac{Et^2}{3l^2}\frac{\delta}{d},$$

где $E$ — модуль Юнга, $t$ — толщина подслоя в сантиметрах, $\delta$— отклонение в сантиметрах, $d$ — толщина осадка в сантиметрах, $l$ — длина катода от места его крепления до конца в сантиметрах.

Отклонения катода могут происходить как в сторону анода — при сжатии осадка, так и в обратную от анода — в случае расширения осадка. При расширении осадка в нем возникают в результате упругого сопротивления основной пластинки напряжения сжатия, при сжатии осадка — напряжения расширения. Если величина внутренних напряжений достигнет величин, превышающих предел прочности, то покрытие может подвергнуться разрушению. Характер разрушения будет зависеть от соотношения величин прочности осаждаемого металла, прочности основы и прочности сцепления металла с покрытием (трещины, отслаивание и др.)

С целью нахождения режима электролиза, при котором осадки получаются с меньшими внутренними напряжениями, был обследован ряд ванн, используемых в практике цинкования:

| | | |
|---|---|---|
| 1) | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 450 г/л, |
| | $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ | 30 г/л, |
| 2) | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 450 г/л, |
| | Декстрин | 10 г/л, |
| 3) | $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ | 215 г/л. |
| | Алюмокалиевые квасцы | 30 г/л, |
| | Тиомочевина | 1,25 г/л. |

Осадки получались при температуре 20—30° С и плотности тока от 1 до 10 А/дм².

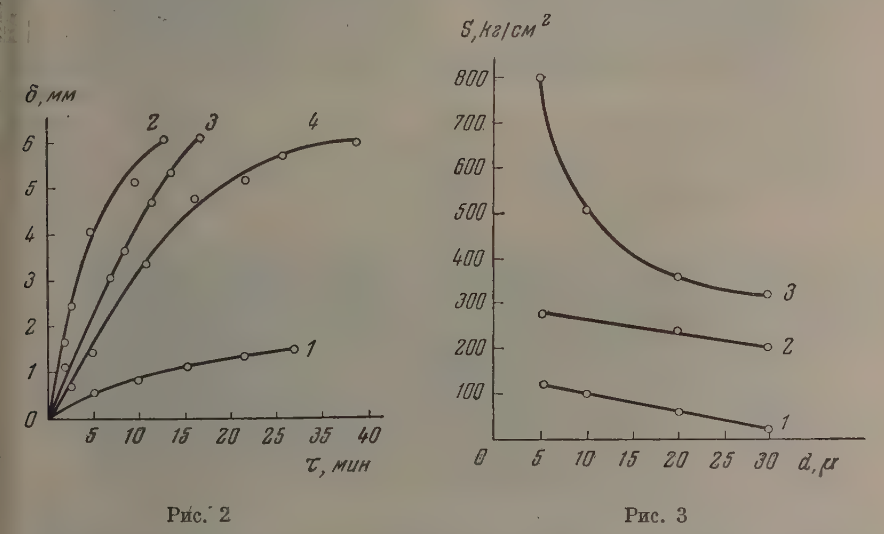



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Изменение стрелы прогиба со временем при осаждении цинка из ванны 3: *1* — при $D_k = 1$ А/дм²; *2* — при $D_k = 3$ А/дм²; *3* — при $D_k = 5$ А/дм² и *4* — при $D_k = 10$ А/см2

Рис. 3. Зависимость величины внутренних напряжений от толщины осадка и плотности тока (ванна 3): 1 — при $D_k = 1$ А/дм²; *2* — при $D_k = 3$ А/дм²; *3* — при $D_k = 10$ А/дм²

Как уже указывалось выше, измерялись отклонения конца катода (стрела прогиба), происходящие с течением времени при электролизе.

В литературе нередко приводились только кривые $\delta = f(\tau)$ (времени), которые, однако, не дают возможности наглядно судить о процессах, происходящих в осадках при их росте. Так, на кривой $\delta = f(\tau)$, представленной на рис. 2, относящейся к осадкам цинка, полученным из ванны 3, видно, что $\delta$ возрастает со временем, и скорость изменения $\delta$ меняется. Если же теперь рассчитать по формуле величину напряженностей, отнесенную к единице толщины осадка, соответствующей этому отклонению, то кривая примет вид, представленный на рис. 3. Рассмотрение этой кривой дает возможность проследить весь ход изменения внутренних напряжений по мере утолщения осадка. Эти данные, таким образом, по-

зволяют судить о процессах, развивающихся в глубинных и поверхностных слоях осадка, и о скорости их протекания.

Для осадков цинка, полученных из ванны 1, величина внутренних напряжений меняется от 20 до 120 кг/см² в зависимости от плотности тока и толщины осадка. С увеличением плотности тока растет величина внутренних напряжений. Для данной плотности тока внутренние напряжения убывают с ростом толщины осадка (рис. 4).

Для осадков цинка, полученных из ванны 2, значения величин внутренних напряжений лежат в пределах от 50 до 100 кг/см². Для этих осадков закономерного убывания величины внутреннего напряжения с толщиной не наблюдалось. Таким образом осадки цинка, полученные с добавкой декстрина, не обнаруживают больших внутренних напряжений, и их изменения с изменением условий электролиза невелики.

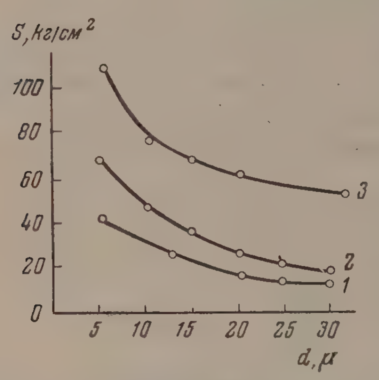


Рис. 4. Зависимость величины внутренних напряжений от толщины осадка и плотности тока (ванна 1). *1* — при $D_к = 1$ А/дм²; *2* — при $D_к = 3$ А/дм²; *3* — при $D_к = 10$ А/дм²

Осадки, получаемые в ванне с добавкой тиомочевины, дали самые высокие значения внутренних напряжений. В этом случае с увеличением плотности тока внутренние напряжения вначале возрастают, достигая наибольшего значения при плотности тока, равной 3 А/дм², а затем падают. При неизменной плотности тока с ростом толщины осадка величина внутренних напряжений убывает (рис. 3).

Исследование строения осадков. Наряду с изучением механических свойств осадков цинка производилось исследование их структуры. Рентгеновские исследования были выполнены Н. А. Шишаковым при помощи дебаевской камеры с использованием трубок с хромовым и железным антикатодами.

Во всех случаях на дебаеграммах была получена картина, соответствующая металлическому цинку. На дебаеграммах обнаружены еще линии, не принадлежащие металлическому цинку. Однако в настоящем исследовании природа вещества, обусловившего появление этих линий, осталась невыясненной.

В процессе исследования соответствующих рентгенограмм было установлено аномальное распределение интенсивностей линий по сравнению с теоретически ожидаемым. Это перераспределение интенсивностей можно было связать с представлениями о наличии в осадке текстуры. Полученные от этих осадков текстурдиаграммы подтвердили предположение. Так в осадках цинка, полученных из ванн с тиомочевиной, обнаружены оси текстур [112], [102], и очень малая доля кристаллитов ориентирована в направлении оси текстуры [103]. В осадках цинка, полученных из ванн 1, имеется тенденция к ориентировке кристаллитов плоскостями (001) параллельно поверхности катода.

Осадки цинка для электрономикроскопических исследований получались на полированных медных пластинках. Снятые с поверхности осадка коллодиевые реплики подпылялись хромом.

В осадках цинка, полученных из ванн с добавкой тиомочевины при плотности тока 3 А/дм², при толщине в 5 и 30 μ не наблюдается элементов кристаллического огранения (рис. 5, *в* и *г*). Отдельные зерна имеют округлые очертания, свойственные (как это установлено предыдущими работами нашей лаборатории) осадкам, включающим примеси как металлической (например, в случае осадков сплавов — образование пересыщенных раство-

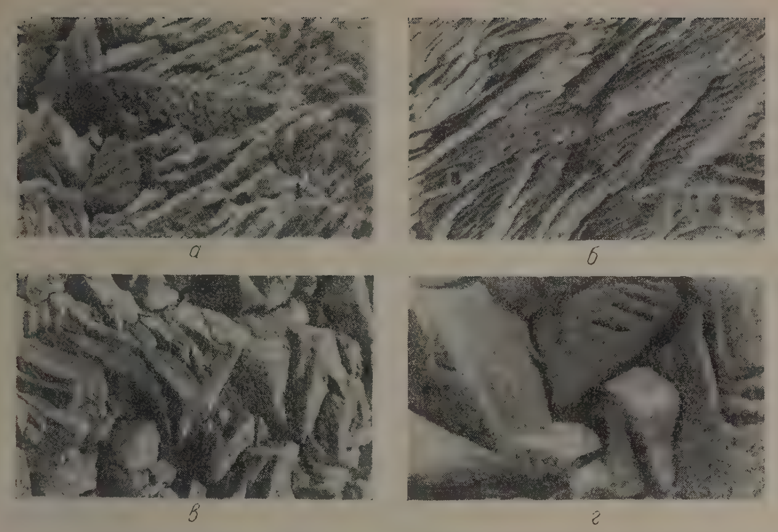


Рис. 5. Электрономикроскопическая картина поверхности осадков цинка из ванны, содержащей тиомочевину. ×8000. *а* — $D_к = 1$ А/дм², $d = 5$ μ; *б* — $D_к = 1$ А/дм², $d=30$ μ; *в* — $D_к = 3$ А/дм², $d = 5$ μ; *г* — $D_к = 3$ А/дм², $d = 30$ μ

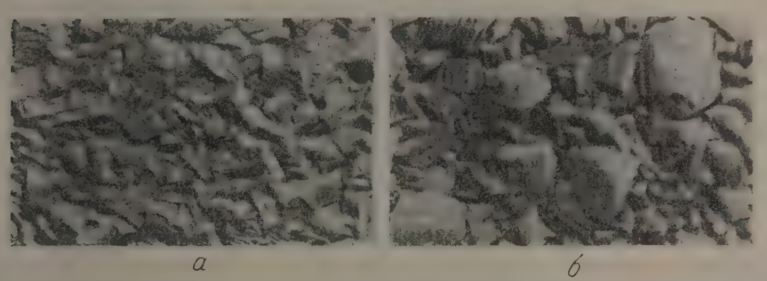


Рис. 6. Электрономикроскопическая картина поверхности осадков цинка из ванны, содержащей декстрин. × 8000. *а* — $D_к = 3$ А/дм², $d = 5$ μ; *б* — $D_к = 3$А/дм², $d=30$ μ

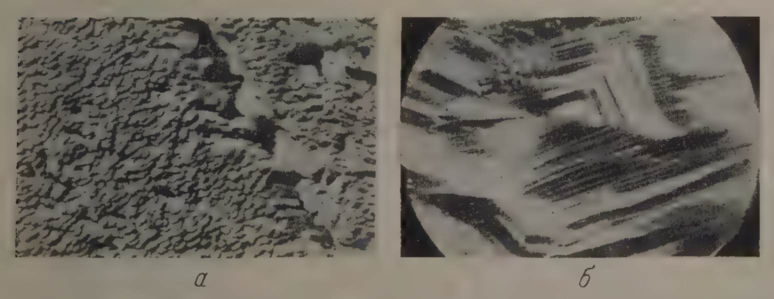


Рис. 7. Электрономикроскопическая картина поверхности осадков цинка из ванны 1. × 8000. *а* — $D_к = 1$ А/дм², $d = 5$ μ; *б* — $D_к = 1$ А/дм², $d = 30$ μ

ров), так и неметаллической природы. На осадке видны трещины (рис. 5, *в*), указывающие на хрупкость осадка. В осадках цинка, полученных при $D_k = 1$ А/дм² (рис. 5, *а* и *б*), обнаруживается картина, характерная для монокристалла цинка, подвергнутого механической деформации со следами пачек «скольжения». Эта картина, указывающая на высокую пластичность кристаллов в осадке, находится в соответствии с меньшей величиной напряжений в этих осадках. В этом случае осадок «течет», и больших напряжений мы в нем не наблюдаем.

Осадки цинка, полученные в присутствии декстрина, достаточно плотны вплоть до толщин порядка 30 μ (рис. 6). На снимках поверхности видны двойники, возникшие в результате пластической деформации.

Осадки цинка, полученные в присутствии сернокислого алюминия, имеют своеобразное строение — на поверхность осадка выходят плоскости базиса (рис. 7). Осадки с таким строением способны к пластической деформации и не дают больших внутренних напряжений.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с данными предыдущих исследователей наши опыты показали, что внутренние напряжения в осадках цинка зависят от условий электролиза.

Внутренние напряжения в осадках равной толщины, полученных из ванны 3, с увеличением плотности тока возрастают до $D_к = 3$А/дм², а затем наступает их снижение, определяемое, повидимому, изменением характера связи отдельных кристаллитов между собой. При большей плотности тока растет уже не плотный кристаллический осадок, а рыхлый, характеризующийся разобщенностью отдельных зерен, что видно из сопоставления рис. 5, *б* и *г*. Внутренние напряжения также убывают с утолщением осадка, что может быть объяснено тем, что тонкий осадок с малыми по размеру и сросшимися между собой кристаллитами, не способными к тому же к пластической деформации, ввиду наличия примесей переходит при возрастании толщины в осадок, внешний слой которого состоит из разобщенных кристаллитов (рыхлый осадок). В этом случае осадок не способен передать своего напряженного состояния, как и в первом случае, медной подкладке — основе. Следует отметить, что в осадках, в которых были обнаружены следы пластической деформации (рис. 5, *а* и *б*), больших внутренних напряжений отмечено не было.

Особенность строения, хрупкость и высокую напряженность, отличающие осадки, полученные при $D_к = 3$А/дм² от полученных при $D_к = 1$А/дм² (рис. 5), можно связать не только с характерным вторичным строением осадка (рыхлость и др.), но также с возможным отличием состава кристаллитов: включением продуктов разложения тиомочевины, возможного при этих условиях. Хотя предварительные исследования выявили не очень большие отличия в значениях потенциала, однако отсутствие надежных данных об электрохимических свойствах тиомочевины требует постановки специальных исследований для уточнения этого вопроса.

Как видно из рис. 6, осадки цинка из ванны 2 не изменяют своей плотности при увеличении толщины; плотность тока также мало влияет на их строение. В соответствии с этим и величины напряженности мало изменяются. Характерная картина двойникования, наблюдающаяся в осадках цинка из ванн с декстрином, указывает на другую возможную причину малой зависимости напряженности от толщины.

Внутренние напряжения в осадках равной толщины, полученных из ванны 1, с увеличением плотности тока возрастают, затем наступает небольшое их снижение и при дальнейшем росте плотности тока внутренние напряжения вновь возрастают, хотя кристаллиты в осадках укрупняются (рис. 7). Это связано с тем, что с утолщением не возникает разобщенности

между отдельными кристаллитами (разрыхления осадка не наблюдается). Уменьшение внутренних напряжений с ростом толщины осадка происходит здесь благодаря протеканию пластической деформации, снижающей напряжение.

В противоречии с высказываниями Филипса и Глифтона наши исследования показали, что более пластичные по своей природе осадки обнаруживают меньшие внутренние напряжения, чем осадки хрупкие. В последних отсутствует возможность снятия напряжений за счет протекания пластической деформации; в случае же возрастания напряжений до предела прочности хрупкие осадки разрушаются (трескаются).

Рассмотрение электрономикроскопических картин, таким образом, позволяет связать наблюдающиеся изменения в напряжениях с своеобразным строением этих осадков.

Сопоставление данных рентгеновских исследований с данными для величин внутренних напряжений и строением поверхности соответствующих осадков обнаружило, что осадки цинка с большими внутренними напряжениями характеризуются наличием текстуры [112] и [102]. В осадках с меньшими внутренними напряжениями чаще всего обнаруживается ось текстуры [001].

## ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние состава электролита, плотности тока и толщины осадка на величину внутренних напряжений (усредненных на всю толщину) в осадках цинка, получаемых из кислых ванн.

2. Показано, что с увеличением толщины напряженность в осадке падает (ванна 3).

3. Установлено, что внутренние напряжения в осадке определенной толщины зависят от плотности тока, используемой при их получении.

4. Высказано предположение о том, что падение напряженности осадка с толщиной может быть обусловлено как увеличением рыхлости поверхностного слоя осадка, благодаря чему он уже не участвует в деформации упругосопротивляющейся системы пластинка — осадок, так и происходящей пластической деформации.

Возрастание рыхлости структуры и наличие пачек «скольжения» подтверждаются результатами электрономикроскопического исследования.

5. Результаты электрономикроскопического исследования осадков, полученных из растворов, содержащих в качестве добавки сернокислый алюминий или наряду с ним также и тиомочевину, приводят к заключению, что напряженность в осадках, полученных при различных плотностях тока, может быть объяснена в предположении, что состав кристаллов (природа и количество включений в решетку) при изменении $D_к$ изменяется. На этой основе более низкие напряжения в осадках цинка, полученных из ванны 3 при $D_к = 1 А/дм^2$, по сравнению с осадками, возникающими при $D_к = 3 А/дм^2$, обусловлены возможностью протекания в первом случае пластических деформаций. На рис. 5, *а* и *б* видны соответствующие пачки скольжения. Повидимому, осадки, полученные при более высокой $D_к$, включают примеси, тормозящие смещения по плоскостям скольжения.

6. Малая зависимость напряженности от толщины для осадков, полученных из растворов, содержащих декстрин, находится в соответствии с плотной структурой осадка даже в толстых слоях. На рис. 6 видны двойники, указывающие на упрочнение осадка. В соответствии с этим дальнейшее увеличение толщины осадка не приводит к снижению напряженности.

Своеобразная электрономикроскопическая картина осадков, получаемых из растворов сернокислого цинка, содержащих сернокислый алюминий, вполне соответствует невысокому значению, установленных для них внутренних напряжений.

7. Сопоставление данных исследования поверхностной структуры и да ных о напряжении в осадках указывает на наличие связи между типс структуры и величиной напряженности осадка.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
3.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Förster, Elektrochemie wasseriger Lösungen, 1923; Z. f. Elektrochem 33, 406, 1927.
2. V. Kohllschütter, Z. f. Elektrochemie, 24, 300, 1918; V. Kohllschütt u. F. Jakober, Z. f. Elektrochemie, 33, 290, 1927.
3. Ж. Биллитер, Основы гальванотехники, ОНТИ, 1937.
4. В. И. Архаров и С. А. Немнонов, Журн. техн. физики, 8, 108 1938; В. И. Архаров и М. М. Соликов, Журн. прикл. химии, 1 81,1941.
5. В. С. Иоффе, Успехи химии, 13, 48, 1944.
6. Filips a. Glifton, Ann. Proc. Tech. Sec., 34, 1947.
7. Б. М. Ровинский и Л. М. Рыбакова, Изв. АН СССР ОТН, № 1 1483, 1952; Б. М. Ровинский, Изв. АН СССР ОТН, № 2, 67, 1954.
8. В. Н. Жданов, Труды Физико-техн. ин-та, Томск, вып. 32, 1953.
9. G. Stoney, Proc. Roy. Soc., 82, 172, 1909.
10. Barklay a. Davis, The Engineer, 150, 670, 1930.

# ПОЛЯРОГРАФИЯ РАСПЛАВОВ

## I. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ТОКИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

*Н. Г. Човнык*

Несмотря на то что полярографический метод применяется весьма широко для решения многих теоретических и аналитических задач химии водных растворов, возможность его использования для расплавленных электролитов исследована еще чрезвычайно мало. Для расплавленных электролитов представляет большие трудности получение воспроизводимых поляризационных кривых с ясно выраженными областями предельных токов, которые давали бы величины потенциалов разложения, близкие к э. д. с. соответствующих обратимых гальванических цепей. Причина такого положения состоит прежде всего в том, что для расплавленных электролитов мы не располагаем ни индикаторными электродами, ни электродами сравнения, которые по своим качествам были бы так удовлетворительны, как ртутный капельный электрод и каломельный, широко используемые в полярографии водных растворов. Кроме того, благодаря высоким рабочим температурам, при которых протекают исследования расплавленных электролитов, возникают значительные трудности, связанные с необходимостью разделения электродных пространств с целью устранения явлений деполяризации.

За последние годы появилось несколько работ, посвященных разработке электролитической ячейки для полярографии расплавов. Ю. С. Ляликов и В. И. Кармазин [1] предложили электролитическую ячейку без разделения электродных пространств, состоящую из микроплатинового индикаторного электрода, омываемого током газа с целью обновления приэлектродного слоя в процессе съемки и платинового электрода сравнения большого размера. Однако при работе с ней получаются невоспроизводимые результаты, сильно искаженные явлениями деполяризации. Подобную методику измерения потенциалов разложения расплавленных электролитов без разделения электродных пространств применяли в своих работах Нейман и Бергве [2]. Ошибочность ее была доказана работами многих исследователей [3, 4].

В работе Ю. С. Ляликова [5] по полярографическому изучению растворов хлоридов металлов в эвтектической смеси из хлоридов калия и натрия для потенциала разложения хлористого кадмия при 700° дается величина 0,30V.

Если бы платиновый анод в этих условиях работал как инертный электрод, а процессы деполяризации были бы устранены разделением электродных пространств, то подъем тока на полярограмме должен был бы лежать близко к значению э. д. с. обратимой химической цепи $Cd|CdCl_2|Cl_2$. По измерениям М. Ф. Лантратова и А. Ф. Алабышева [6] э. д. с. этой цепи при 687° составляет 1,29 V. Потенциал разложения хлористого кадмия в расплавленной системе из хлоридов калия, натрия и стронция, измеренный Ю. К. Делимарским и В. Д. Рябоконь [7] в присутствии стеклянной диафрагмы, составляет при 700° 1,40 V. Более высокое значение потенциала разложения по сравнению э. д. с. химической цепи, построенной из индивидуальной соли, вполне допустимо, если учесть, что в расплаве концентрация ионов кадмия меньше их концентрации в индивидуальной соли.

Таким образом величина потенциала разложения для хлористого кадмия, найденная Ю. С. Ляликовым, примерно на 1,10 V меньше истинной. Следует отметить, что величины потенциалов разложения, приведенные в этой работе [5] для других хлоридов металлов, также сильно понижены (см. табл. 1). К сожалению, автором в указанной работе не приведены для хлоридов сами полярограммы, и мы лишены возможности судить о том, насколько ясно в них выражены предельные токи. Ю. С. Ляликов [10] исследовал также полярограммы для растворов хлоридов и нитратов тяжелых металлов в расплавленных нитратах щелочных металлов как растворителях. Сложность и неизученность электродных процессов в расплавленных нитратах затрудняет рассмотрение результатов этих измерений. Но ошибочность их также несомненна.

Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец и Л. С. Беренблюм [11] впервые показали, что предельные точки в расплавах могут быть получены автоматическим путем на твер-

Таблица 1

**Потенциалы некоторых тяжелых металлов в расплавленных хлоридах щелочных и щелочно-земельных металлов как растворителях**

| Растворенный хлорид | Потенциал по отношению к хлорному электроду сравнения при 700° в вольтах | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Полярографические измерения [5] | Напряжение разложения [7] | Разность | Э. д. с. химических цепей из индивидуальных солей [9] |
| $CdCl_2$ | 0,30 | 1,40 | 1,10 | 1,29 |
| $CoCl_2$ | 0,54 (450°) | 1,04 | 0,50 | 0,98 |
| $NiCl_2$ | 0,50 (480°) | 1,02 | 0,52 | 1,03 |
| CuCl | — | 1,08 | — | 0,74 |
| $CuCl_2$ | 0,08 (445°) | — | — | — |
| AgCl | 0,15 (360°) [8] | 0,92 | 0,77 | 0,85 |

дом стационарном микроплатиновом электроде, без применения в процессе съемки каких-либо способов для обновления приэлектродного слоя расплава. В качестве электрода сравнения ими применялась платиновая пластинка большого размера. Однако благодаря тому, что явления деполяризации не были устранены путем разделения электродных пространств, полученные ими величины занижены, на что указывают сами авторы работ. Предельные токи почти на всех полярограммах искажены максимумами — пиками. Такую же методику применяли Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко [12] при полярографическом исследовании хлоридов и нитратов тяжелых металлов в расплавленных нитратах щелочных металлов как растворителях.

Отсутствие для расплавов деполяризованных электродов сравнения, которые сохраняли бы постоянным свой потенциал при прохождении слабых токов, заставляет обратиться к электродам сравнения из растворяющихся металлов. Такого рода электроды сравнения применяются при измерениях отдельных электродных потенциалов в расплавленных электролитах и могут быть также использованы для получения полярограмм. Б. П. Артамонов [13] подробно изучил поведение серебряного и свинцового электродов сравнения. С. И. Ремпель и Э. М. Малкова [14], используя свинцовый электрод сравнения, получили визуальным способом полярограммы анодного окисления ионов серы на угольном электроде. Перед электродом сравнения из инертного металла растворяющийся металлический электрод имеет то преимущество, что при работе с последним явления деполяризации имеют место в меньшей мере. Однако и в этом случае целесообразно разделять электродные пространства, чтобы избежать деполяризацию за счет реакции взаимодействия разрядившихся ионов с потенциалобразующими ионами или металлом электрода сравнения.

Для полярографии расплавленных электролитов нами была предложена [15] электролитическая ячейка, состоящая из стационарного металлического электрода малого размера и серебряного электрода сравнения с большой поверхностью.

Электродные пространства разделяли при помощи асбестовой диафрагмы. На примерах окисления ионов двухвалентного олова и разряда ионов кобальта показано, что в расплавах могут быть получены автоматическим путем на твердых стационарных электродах полярограммы с ясно выраженными областями предельных токов без максимумов. При получении полярограмм нами не применялись меры для обновления приэлектродного слоя расплава в процессе съемки. Величины напряжений, при которых появляются подъемы тока на полярограммах, соответствуют э. д. с. цепей из исследуемых металлов и разности величин напряжений разложения.

## ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И МЕТОДИКА РАБОТЫ

Химически чистые бромистый и хлористый натрий перекристаллизовывали и обезвоживали путем плавления. Бромистое серебро готовили из химически чистого азотнокислого серебра и бромистоводородной кислоты. Бромистый алюминий синтезировали из металлического алюминия и брома. Препарат несколько раз перегоняли в присутствии алюминиевых стружек и хранили в запаянных пробирках. Безводный хлористый кобальт готовили из чистого для анализа кристаллогидрата путем его обезвожива

ния в токе хлористого водорода. Препарат хранили в запаянных пробирках. В качестве растворителя (фона) для получения полярограмм хлористого олова была взята равномолекулярная смесь бромистого алюминия и бромистого натрия. При получении полярограмм хлористого кобальта бромистый натрий был заменен на хлористый. Электролитическая ячейка имела следующее строение:

$$\overset{-}{\mathrm{Ag}}\left|\begin{matrix}\mathrm{AlBr_3 — NaBr}\\ \mathrm{AgBr — 5\,вес.\,\%}\end{matrix}\right|\begin{matrix}\text{асбестовая}\\ \text{диафрагма}\end{matrix}\left|\begin{matrix}\mathrm{AlBr_3 — NaBr}\\ \mathrm{SnCl_2 — 0{,}37\,вес.\,\%}\end{matrix}\right|\overset{+}{\mathrm{Pt}}$$

Схематический разрез электролитической ячейки приведен на рис. 1.

Рабочая площадь серебряного электрода сравнения равнялась примерно 5 см². Электрод сравнения находился в тугоплавкой пробирке, снабженной боковой изогнутой вверх трубкой с внутренним диаметром 2—3 мм. Трубка туго набивалась асбестом. Асбест предварительно обрабатывали по С. В. Карпачеву и С. Пальгуеву [16], которые применяли асбестовые диафрагмы при изучении чисел переноса в расплавах. Материалом для индикаторного электрода при анодном окислении олова служила платина, а разряд ионов кобальта происходил на вольфраме. Последние электроды представляли собой проволоки диаметром 0,5—1 мм, впаянные в стеклянные трубки. Длина свободных частей проволоки от стекла составляла 2—5 мм. Перед употреблением индикаторные электроды обрабатывали царской водкой, промывали водой и высушивали. Индикаторные электроды помещали над диафрагмой. В пробирку для электрода сравнения наливали такое количество электролита, чтобы его уровень был на несколько миллиметров ниже уровня электролита во внешней пробирке. Даже после повторного плавления электролита в электролитической ячейке нами не обнаруживались на полярограммах ионы серебра. Измерения начинались только после многочасового пребывания электродов в расплавленном электролите. Для записи полярограмм был использован автоматический полярограф завода «Геологоразведка» выпуска 1941 г.

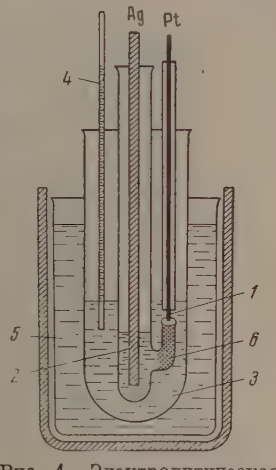



Рис. 1. Электролитическая ячейка. *1* — индикаторный электрод; *2* — электрод сравнения; *3* — электролизер; *4* — термометр; *5* — солевая баня; *6* — асбестовая диафрагма

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

**Полярограммы фона.** На рис. 2 приведена фотокопия анодно-катодной полярограммы фона $AlBr_3$—NaCl, полученная на платиновом индикаторном электроде. Как видно из рисунка, эта полярограмма имеет один перегиб в анодной части при положительных потенциалах, который, пересекая нулевую линию тока, переходит в катодную часть в форме максимума, и один перегиб в катодной части при отрицательных потенциалах. В пределах примерно от + 0,8 до —0,6 V фон свободен от волн и может с успехом быть использован для обнаруживания многих ионов. Перегиб в анодной части появляется примерно при + 1,0 V и лежит близко к величине напряжения разложения бромистого серебра в $AlBr_3$—NaBr. По измерениям Ю. К. Делимарского и А. А. Колотти [17] при 300° эта величина составляет 1,02 V. Появление максимума в катодной части объясняется восстановлением ионов платины, образовавшихся вследствие ее анодного растворения. Высота максимума обычно возрастает с увеличением температуры и накладываемого положительного потенциала.

Как видно из рис. 3, в случае применения вольфрамового индикаторного электрода такие максимумы отсутствуют, что указывает на анодную пассивность вольфрама в условиях наших опытов. Подъем тока при отрицательных потенциалах в катодной части обусловлен разрядом ионов алюминия и согласуется с э. д. с. гальванической цепи:

$$\overset{-}{\mathrm{Al}}\,|\,\mathrm{AlBr_3 — NaBr}\,|\,\text{стекло}\,|\,\mathrm{AlBr_3 — NaBr — AgBr}\,|\,\overset{+}{\mathrm{Ag}}$$

Ю. К. Делимарский [18] установил, что э. д. с. этой цепи при 260° составляет 0,745 V. Если работать с недостаточно обезвоженным бромистым алю-

минием, то перегиб в анодной части смещается в сторону менее положительных потенциалов и обусловлен, вероятно, выделением кислорода, а перегиб в катодной части — в сторону менее отрицательных потенциалов и обусловлен выделением водорода. На обычной полярограмме волны водорода и алюминия сливаются в общую волну. Дифференциальная запись их хорошо разделяет [19].

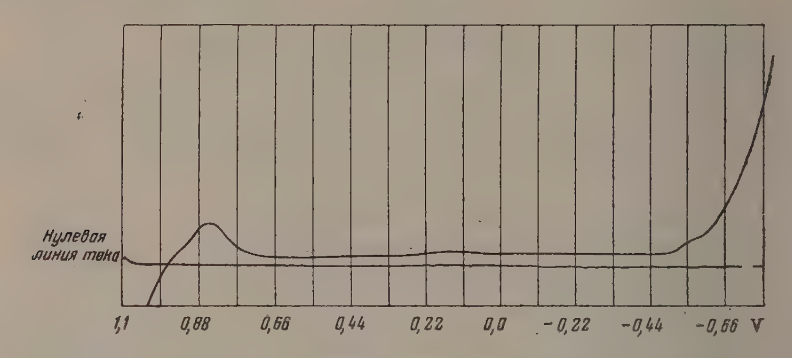



Рис. 2. Анодно-катодная полярограмма фона $AlBr_3$ — NaCl при 262°; $S = {}^1/_{500}$. Индикаторный электрод платина

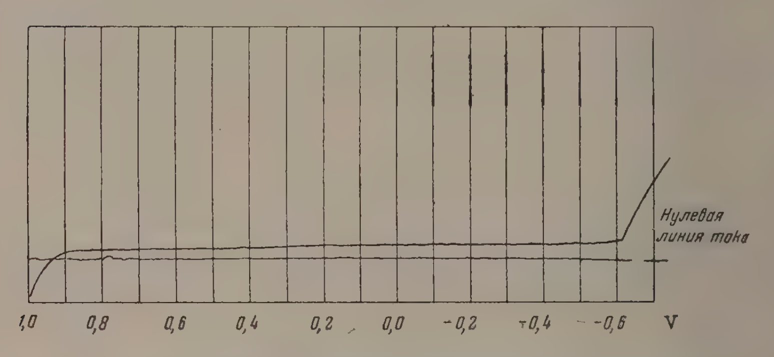



Рис. 3. Анодно-катодная полярограмма фона $AlBr_3$—NaCl при 225°; $S = {}^1/_{500}$. Индикаторный электрод вольфрам

Полярограмма анодного окисления ионов олова. Исследование пригодности предложенной нами методики полярографии расплавов мы начали с записи кривых для веществ, окисленная и восстановленная форма которых растворима в электролите. В этих случаях можно было ожидать, что будут получаться полярограммы особенно четкой формы, так как при этом исключается возможность изменения поверхности твердого электрода. В качестве объектов исследования были выбраны растворы хлористого олова в расплавленной системе бромистый алюминий — бромистый натрий. В первую очередь нас интересовала воспроизводимость кривых. На рис. 4 приведены три полярограммы анодного окисления хлористого олова, записанные последовательно одна за другой. Они показывают, что воспроизводимость имеет место. После каждой записи полярограммы зайчик гальванометра быстро возвращался в свое исходное положение. Все кривые имеют по два четких перегиба. После первых перегибов следуют ясно выраженные участки предельных токов. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $Sn^{2+}/Sn^{4+}$ в водных растворах положительнее стандартного потенциала

брома на 0,90 V [20]. Поэтому несомненно, что первые перегибы на приведенных полярограммах обусловлены окислением ионов двухвалентного олова.

Представляло интерес исследовать, можно ли описать поведение ионов олова в расплавленной системе бромистый алюминий — бромистый натрий уравнением полярографической волны, которое используют в полярографии водных растворов:

$$E_{\text{прил}} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_d - i},$$

где $E_{\text{прил}}$ — внешнее приложенное напряжение, $E_{1/2}$ — потенциал полуволны, $i$ — ток, соответствующий точкам волны, $i_d$ — диффузионный ток и $n$ — число электронов, участвующих в электродной реакции.

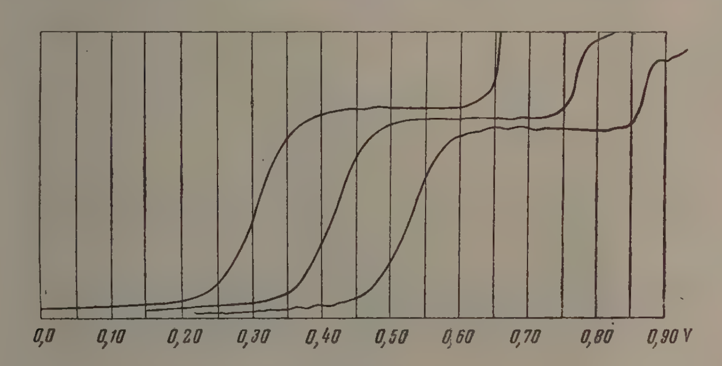



Рис. 4. Трижды повторенная полярограмма 0,37% $SnCl_2$ в $AlBr_3$ — $NaBr$, $dE/dt$=100 mV/мин. при 226°; $S = 1/_{300}$. Индикаторный электрод платина

Результаты анализа первой полярограммы, приведенной на рис. 4, даны на рис. 5 в виде графика зависимости приложенного напряжения от $\lg \frac{i}{i_d - i}$. Точки этой зависимости хорошо укладываются на прямую, угловой коэффициент которой соответствует 0,053 V, что хорошо согласуется с рассчитанной величиной $2{,}3RT/nF$, для 226°С, равной 0,0493. Отсюда следует, что раствор хлористого олова в расплавленной системе бромистый алюминий — бромистый натрий содержит ионы двухвалентного олова. Совпадение теоретического и экспериментального значения предлогарифмического фактора указывает на то, что окисление ионов двухвалентного олова сопровождается только концентрационной поляризацией. Интересно отметить, что окисление ионов двухвалентного олова в водяной среде, по исследованиям О. А. Есина и М. А. Лошкарева, протекает необратимо [21].

П о л я р о г р а м м ы   р а з р я д а   и о н о в   к о б а л ь т а. Применение твердых электродов для получения воспроизводимых полярограмм восстановления металлических ионов до свободных металлов представляет определенные трудности, так как в этом случае имеет место изменение поверхности электрода вследствие дисперсных отложений*. Многочисленными предварительными опытами нами было установлено, что величины потенциалов разряда металлических ионов, а также форма и воспроизводимость кривых сильно зависят от природы взаимодействия выделившегося металла с металлом индикаторного электрода. Хорошие

* В настоящей работе мы не рассматриваем случаев, когда выделяющийся металл хорошо растворим в расплавленном электролите.

полярограммы нами были получены для хлористого кобальта на вольфрамовом индикаторном электроде. Возможно, это объясняется тем, что кобальт образует с вольфрамом твердые растворы [22]. Для получения воспроизводимых кривых необходимо, чтобы повторная съемка всегда производилась на полностью деполяризованных индикаторных электродах. Для этой цели после каждой записи полярограммы мы включали индикаторный электрод в качестве анода. При анодной поляризации накладывали потенциал, достаточный для растворения кобальта, но меньше потенциала разряда ионов брома. Для ликвидации концентрационных изменений, которые возникли при анодной поляризации, перед записью кривых мы выжидали некоторое время. При такой методике работы э. д. с. применявшейся нами электролитической ячейки, перед началом каждого повторного измерения была почти равна нулю. На рис. 6 приведена дважды повторенная катодная полярограмма для раствора хлористого кобальта. На полярограммах отсутствуют максимумы и имеются четкие участки предельных токов. Приведенные полярограммы показывают не только воспроизводимость величины потенциала разряда ионов кобальта, но и почти полное совпадение формы кривых. Незначительные расхождения в форме могут быть отнесены за счет колебаний температуры и скорости наложения напряжения.

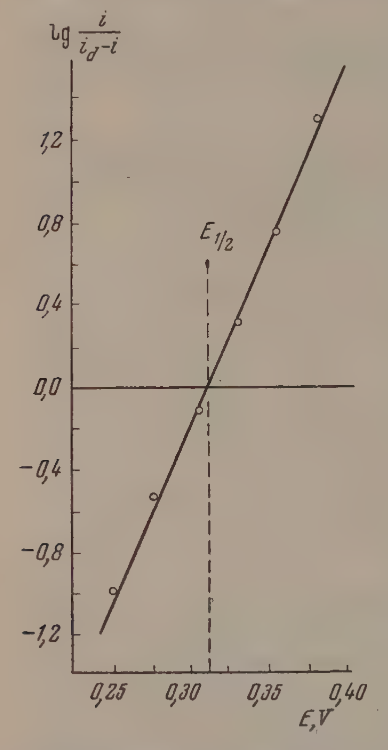



Рис. 5. Проверка уравнения полярографической волны для $SnCl_2$ в $AlBr_3$ — NaBr

Как вытекает из работ Е. М. Скобец с сотрудниками [23], полярограммы, записанные автоматически в водных растворах на твердых стационарных электродах, искажены максимумами — пиками. Сущность этого явления состоит в том, что после достижения потенциала разряда ионов одного рода сила тока возрастает, достигая величины предельного тока, но при дальнейшем увеличении напряжения падает и вновь начинает расти перед потенциалом разряда следующего иона. Аналогичное явление обнаружено и в расплавленных электролитах [8, 12]. В частности, полярограмма для хлористого кобальта в расплавленной системе бромистый алюминий — бромистый натрий, приведенная в работе Ю. К. Делимарского с сотрудниками [11], имеет ясно выраженный максимум — пик.

Проведенные нами подробные исследования условий появления максимумов — пиков на полярограммах в расплавах, показывают что путем повышения температуры и уменьшения скорости наложения напряжения можно предотвратить их появление.

Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко [12, 24, 25] впервые высказали мысль, что полярограммы разряда металлических ионов в расплавах, полученные автоматическим путем на твердом стационарном электроде, описываются уравнением Гейровского — Ильковича.

Экспериментальным материалом для такого вывода были полярограммы, полученные ими в расплавленных нитратах щелочных металлов на микроплатиновом индикаторном электроде.

Исследования А. Богородского [26] по электролизу расплавленных

нитратов щелочных металлов показали чрезвычайную сложность происходящих при этом электродных процессов. Поэтому представляло большой интерес исследовать форму полученных нами полярограмм разряда ионов кобальта, так как при наших измерениях исключены побочные процессы, которые могут возникнуть при работе с расплавленными нитратами. Результаты анализа полярограммы, приведенной на рис. 7, даны на рис. 8 и в форме графика зависимости приложенного напряжения от $\lg \frac{i}{i_d - i}$. Почти все точки этой зависимости, за исключением точек, которые

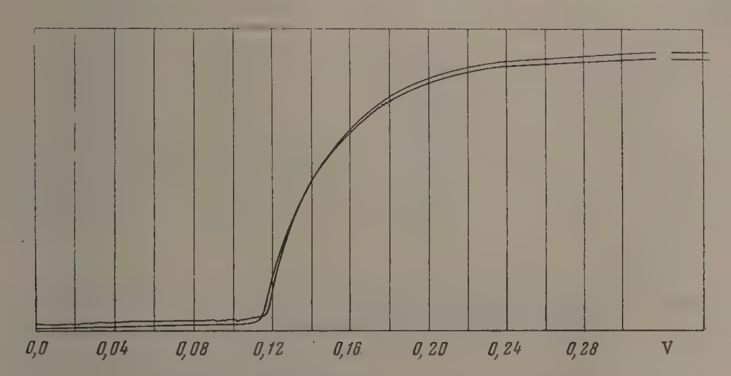



Рис. 6. Дважды повторенная катодная полярограмма 0,08% $CoCl_2$ в $AlBr_3$—NaCl, $dE/dt = 38$ mV/мин. при 318°; $S = 1/500$. Индикаторный электрод вольфрам

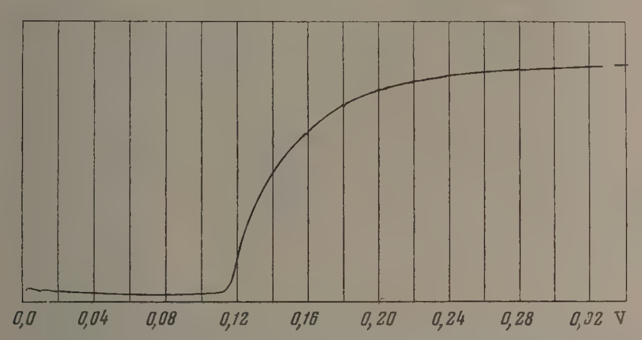



Рис. 7. Катодная полярограмма 0,08% $CoCl_2$ $AlBr_3$—NaCl, $dE/dt = 38$ mV/мин. при 318°; $S = 1/500$. Индикаторный электрод вольфрам

отвечают начальному участку полярограммы, хорошо укладываются на прямую. Аналогичный анализ проведен нами для полярограмм, полученных для этого же раствора при различных температурах. Результаты анализа приведены в табл. 2. Во всех случаях мы наблюдали, что начальные участки полярограмм отклоняются от линейной зависимости приложенного напряжения от $\lg \frac{i}{i_d - i}$. Если пренебречь этими отклонениями, то угловые коэффициенты, найденные из графиков, хорошо согласуются с рассчитанной величиной $2{,}3\ RT/2F$. Отсюда следует, что раствор хлористого кобальта в расплавленной системе бромистый алюминий — хлористый натрий содержит ионы двухвалентного кобальта. Исследование вопроса о применимости уравнения Гейровского — Ильковича к полярограммам разряда

Таблица 2

**Исследование полярограмм 0,080 вес. % раствора $CoCl_2$ в $AlBr_3$ — NaCl. Индикаторный электрод вольфрам**

| °C | Потенциал выделения $E$, V | Среднее | Потенциал полуволны $E_{1/2}$, V | Среднее | $2{,}3\frac{RT}{nF}$ из графика $E_{прил}$ $\lg\frac{i}{i_d-i}$ | Теоретическое значение $2{,}3\,RT/2F$ при $n=2$ | Разность |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 227 | 0,120 | — | 0,140 | — | 0,0430 | 0,0495 | 0,0065 |
| 231 | 0,120 | — | 0,135 | — | 0,0450 | 0,0499 | 0,0049 |
| 290 | 0,110 | — | 0,140 | — | 0,0520 | 0,0557 | 0,0037 |
| 292 | 0,115 | — | 0,135 | — | 0,0550 | 0,0559 | 0,0009 |
| 302 | 0,110 | 0,114 | 0,137 | 0,136 | 0,0561 | 0,0569 | 0,0008 |
| 313 | 0,110 | — | 0,127 | — | 0,0506 | 0,0580 | 0,0074 |
| 317 | 0,115 | — | 0,137 | — | 0,0585 | 0,0584 | 0,0001 |
| 318 | 0,115 | — | 0,135 | — | 0,0556 | 0,0585 | 0,0029 |
| 318 | 0,115 | — | 0,137 | — | 0,0585 | 0,0585 | 0,0000 |

металлических ионов на твердых электродах нами продолжается. Как видно из табл. 2, потенциал выделения кобальта, найденный при одинаковой чувствительности гальванометра, а также потенциал полуволны, определенный из графиков $E_{прил}$ — $\lg\frac{i}{i_d-i}$, мало зависят от температуры.

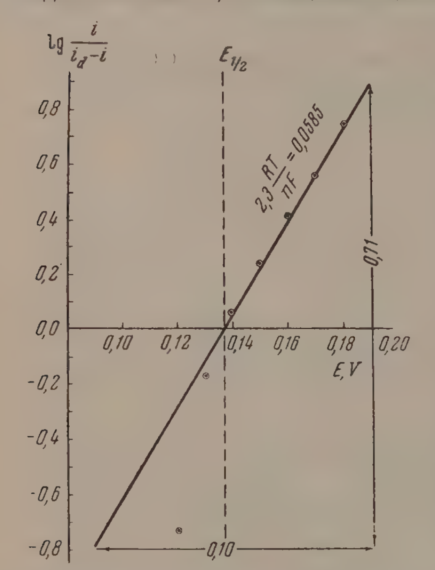



Рис. 8. Проверка уравнения полярографической волны для $CoCl_2$ в $AlBr_3$—NaCl при 317°. Индикаторный электрод вольфрам

Это явление легко объяснимо, если учесть, что применяемая нами методика полярографических измерений должна давать величины, близкие к э. д. с. соответствующих гальванических цепей. Как известно, температурный коэффициент для этих цепей весьма мал. Средние значения для потенциала полуволны и потенциала выделения в пределах температур 227—318° соответственно равны 0,136—0,114 V. Эти величины находятся в хорошем согласии с разностью э. д. с. химических цепей $Co|CoCl_2|Cl_2$—$Ag|AgCl|Cl_2$, которая составляет 0,12 V [9]

## ВЫВОДЫ

1. Предложена электролитическая ячейка для полярографии расплавов с разделением электродных пространств при помощи асбестовой диафрагмы. Электролитическая ячейка состоит из микроплатинового (вольфрамового) стационарного индикаторного электрода и серебряного электрода сравнения большого размера.

2. На примерах анодного окисления ионов двухвалентного олова и разряда ионов кобальта показано, что в расплавленных электролитах могут быть получены автоматическим путем на твердых стационарных электродах полярограммы с ясно выраженными областями предельных токов без максимумов.

3. Полярограммы анодного окисления ионов двухвалентного олова, полученные на платиновом индикаторном электроде в расплавленной системе бромистый алюминий — бромистый натрий, хорошо описываются уравнением Гейровского — Ильковича.

4. Для полярограмм разряда ионов кобальта на вольфрамовом электроде в расплавленной системе бромистый алюминий — хлористый натрий, за исключением начальных участков, сохраняется прямая зависимость приложенного напряжения от $\lg \frac{i}{i_d - i}$.

Куйбышевский авиационный институт

Поступила 11.XII.1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Ляликов, В. И. Кармазин, Зав. лаб., **14**, № 3, 38, 1948.
2. B. Neuman u. E. Bergve, Zs. Elektrochem., **21**, 152, 1915; B. Neuman u. H. Richter, Zs. Elektrochem., **31**, 287, 491, 1945.
3. L. Cambi a. G. Devoto, Gazz. chim. ital., **57**, 836, 1927; G. Devoto, Gazz. chim. ital., **58**, 360, 1939; **59**, 360, 708, 1929; O. Ruff u. W. Bush, Zs. Elektrochem., **31**, 614, 1925 Zs. anorg. Chem., **144**, 87, 1925; R. Lorenz, Zs. Elektrochem., **32**, 172, 1926; G. Grube, Zs. Elektrochem., **33**, 481, 1927.
4. Н. Г. Човнык, Д. С. Пелькис, Журн. общ. химии, **10**, 1443, 1940; Ю. К. Делимарский и Е. М. Скобец, Журн. физ. химии. **20**, 1605, 1946; Н. Г. Човнык, Журн. физ. химии, **18**, 839, 1949.
5. Ю. С. Ляликов, Зав. лаб., **18**, 1070, 1952.
6. М. Ф. Лантратов и А. Ф. Алабышев, Журн. прикл. химии, **26**, 353, 1953.
7. Ю. К. Делимарский, В. Д. Рябоконь и А. А. Колотти, Укр. хим. журн., **15**, 149, 1949.
8. Ю. С. Ляликов, Журн. анал. химии, **8**, 38, 1953.
9. П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов, В. П. Барзаковский и Н. А. Белозерский, Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, 1937, стр. 184.
10. Ю. С. Ляликов, Зав. лаб., **17**, 909, 1951.
11. Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец, Л. С. Беренблюм, Журн. физ. химии, **22**, 1108, 1948.
12. Ю. К. Делимарский, И. Д. Панченко, Укр. хим. журн., **19**, 47, 1953.
13. Б. П. Артамонов, ГИПХ, Сборник работ по электрохимии расплавленных солей, вып. 33, 32, 1940.
14. С. И. Ремпель и Э. М. Малкова, Зав. лаб., **17**, 148, 1951.
15. Н. Г. Човнык, ДАН, **77**, 1033, 1952.
16. С. В. Карпачев и С. Пальгуев, Журн. физ. химии, **23**, 942, 1949.
17. Ю. К. Делімарський і А. А. Колоттиі, Зап. Ін-ту хіміі АН УРСР, **9**, 176, 1948.
18. Ю. К. Делимарский, Журн. физ. химии, **19**, 465, 1945.
19. Н. Г. Човнык, ДАН, **95**, 599, 1954.
20. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИИЛ, 1951.
21. О. А. Есин и М. А. Лошкарев, Журн. физ. химии, **13**, 794, 1939.
22. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, ГНТИ, 1941, стр. 14.
23. Е. М. Скобец, Труды Второй всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд-во АН УССР, Киев, 1949, стр. 342.
24. Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко, ДАН, **91**, 115, 1953.
25. Ю. К. Делимарский, Успехи химии, **23**, 766, 1954.
26. А. Богородский, Материалы по электрохимии неорганических соединений в так называемом огненножидком состоянии, Казань, глава III, 1905.

1956 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXX, вып. 2

# ПОВЕРХНОСТНЫЕ РЕАКЦИИ

## V. СОРБЦИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА БЕЗЗОЛЬНЫМ УГЛЕМ И УГЛЕМ, ПОКРЫТЫМ ПЛЕНКОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СЕРЕБРА

*Л. К. Лепинь, М. Н. Нургалиева и Г. В. Страхова*

В предыдущих работах этой серии [1—3] была исследована группа поверхностных реакций, протекающих на беззольном активированном угле в растворах электролитов и заключающихся в обмене между анионами электролита и отрицательными ионогенными группами (OH-группами), образующимися на угле при его поверхностном окислении в обычных условиях.

В случае хлоридов, например, этот обмен протекает по схеме:

$$\equiv C - OH + Cl^- \rightleftarrows \equiv C - Cl + OH^-, \qquad (1)$$

причем взаимодействие угля с гидролизованными солями приводит к равновесию более сильно сдвинутому вправо, чем в случае нейтральных солей, благодаря образованию или слабо диссоциированных аквогидроксокомплексов ($AlCl_3$), или плохо растворимых гидратов окислов, выделяющихся в виде новой фазы ($CuCl_2$, $FeCl_2$, $PbCl_2$).

Таким образом, роль катионов в этих реакциях определяется по преимуществу свойствами и растворимостью их гидроокисей или основных солей, а также их способностью к комплексообразованию, что сказывается при взаимодействии угля со смесями электролитов.

В некоторых случаях было констатировано также влияние свойств и растворимости карбонатов соответствующих металлов, в которые могут переходить гидроокиси, так как на поверхности угля всегда присутствует двуокись углерода, появляющаяся в результате полного окисления части поверхностных атомов углерода кислородом воздуха. С такого рода осложнениями мы встретились, например, при изучении сорбции на угле хлорида бария [2].

Однако, несмотря на все эти осложнения, основное уравнение обмена, относящееся к собственно поверхностной обменной реакции, сохраняло свою силу [4].

В этой статье описывается один из примеров другой группы поверхностных реакций, которые не могут быть интерпретированы, согласно схеме (1), и для которых характерно то, что катионы электролита, взаимодействующего с углем, изменяют свою валентность, окисляя уголь, повидимому, вплоть до двуокиси углерода.

Такого рода реакция имеет место, например, при взаимодействии с углем водных растворов солей серебра (и других благородных металлов), при котором происходит восстановление его до металла, или хлорного железа, восстанавливающегося на угле в хлористое железа.

То, что уголь может быть окислен не только свободным кислородом, но и многими другими окислителями,— факт общеизвестный. Известно также, что, несмотря на их необратимость, реакции эти часто не доходят до конца, но испытывают торможение, в результате чего практически достигается постоянство измененной концентрации электролита, т. е. то, что характерно для сорбционных процессов вообще. Неясным, однако, остается вопрос об отдельных этапах этого процесса окисления, несомненно достаточно сложного, поскольку в результате имеет место разрушение гра-

[гра]фитовой решетки угля и возникновение новых фаз ($CO_2$, свободные метал[л]ы). Эти вновь образованные фазы сами могут вступать во взаимодей[с]твие с электролитом, изменяя его концентрацию, или влиять так или ина[ч]е на свойства поверхности угля, что в конечном счете и может приво[д]ить к торможению основного процесса. В этом отношении пример с со[л]ями серебра (как и других восстанавливающихся на угле катионов) осо[б]енно интересен.

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ СЕРЕБРА НА УГЛЕ

Из солей серебра наиболее подходящим для исследования их взаимо[д]ействия с углем является фтористое серебро, так как оно хорошо раство[р]имо в воде, а, кроме того, фтористоводородная кислота взаимодействует [с] углем подобно соляной кислоте [4]. Другая из ходовых растворимых [с]олей серебра — азотнокислая, взаимодействие которой с углем было [и]сследовано Боламом и Филлипсом [5], также наблюдавшими восстанов[л]ение, не может быть сравнена с ранее исследованными нами хлоридами, [т]ак как нитрат-ион сам действует окисляющим образом на уголь.

Растворы нейтрального фтористого серебра готовились из азотнокислого серебра, которое предварительно переводилось в карбонат. Получаемый осадок тщательно отмывался от $NO_3^-$-ионов, а затем растворялся в плавиковой кислоте. Для получения нейтрального фторида брался избыток $Ag_2CO_3$, который затем отфильтровывался. Из этого исходного раствора готовились далее разбавленные растворы AgF различных концентраций.

Беззольный уголь готовился, как и в предыдущих работах, из перекристаллизованной сахарозы и активировался в токе $CO_2$ при 1000° С, в результате чего были получены препараты достаточно активного крупнопористого угля.

Для снятия изотерм сорбции — десорбции был применен разработанный ранее [1] метод работы с одной навеской: в восходящем ряду опытов сорбции электролита из растворов все увеличивающихся концентраций, вместо взятой для анализа пробы жидкости после установления равновесия, в реакционный сосуд вводился точно такой же объем нейтрального раствора соли большей концентрации, иногда с теми или иными добавками. В последовательном ряду опытов десорбции с растворами все убывающих концентраций к оставшейся жидкости, после отбора пробы, прибавлялся равный ей объем чистой воды или раствора соответствующей добавки той или иной концентрации.

Величина «сорбции» или «десорбции» (количество исчезнувших или появившихся в растворе ионов) учитывалась по изменению концентрации $Ag^+$-ионов, определяемой по методу Фольгарда. Кроме того, титрованием кислотой или щелочью определялось изменение кислотности среды.

Предварительными опытами было установлено, что концентрация раствора AgF практически перестает изменяться спустя 2—3 часа. Опыты производились при комнатной температуре, колебавшейся в пределах 18—22° С, в парафинированных сосудах при красном свете, так как растворы AgF, как известно, разъедают стекло и светочувствительны.

Результаты первой серии опытов представлены кривыми рис. 1 и 2. Как видно из представленных данных, сорбированное количество фторида серебра можно разделить на две части: бо̀льшую — необратимо сорбированную, и значительно меньшую — сорбированную обратимо. Такой вывод вытекает из того факта, что изотерма первичной сорбции не только расходится с изотермой первичной десорбции, но не воспроизводится и в цикле вторичной сорбции — десорбции (ср. уголь в растворах $CuCl_2$, $PbCl_2$ [3]), т. е. бо̀льшая часть поглощенного серебра не может быть извлечена обратно простым понижением концентрации раствора, хотя бы и очень значительным.

Первичный цикл сорбции — десорбции отличается также тем, что сопровождается увеличением концентрации $H^+$-ионов в растворе. На отдель-

ных этапах сорбции это увеличение не эквивалентно уменьшению концентрации $Ag^+$-ионов, однако суммарное количество $H^+$-ионов, перешедших в раствор в первичном цикле сорбции — десорбции, в пределах ошибок опыта эквивалентно количеству необратимо сорбированного серебра ($\sim 0,27$ м-экв/г угля). В последующих циклах сорбции — десорбции изменения концентрации $H^+$-ионов в растворе не наблюдается.

Из данных рис. 1 видно также, что подкисление (при помощи HF) и подщелачивание растворов AgF в процессе сорбции не влияет на количество первично сорбированного серебра (лишь несколько его снижая). Подкисление же растворов более концентрированной плавиковой кислотой и особенно азотной (рис. 2), в процессе десорбции резко увеличивает количество извлекаемого обратно из угля сребра. При помощи обработки

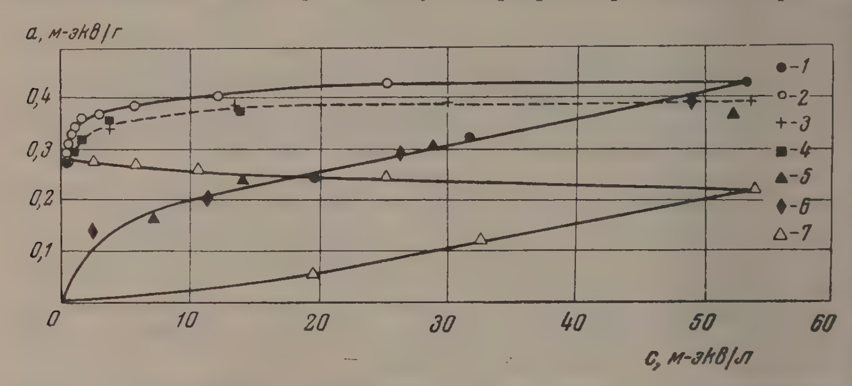



Рис. 1. Изотермы сорбции — десорбции: *1* — 1-я сорбция; *2* — 1-я десорбция; *3*—2-я сорбция; *4* — 2-я десорбция; *5*— 1-я сорбция +NaOH; *6* — 1-я сорбция $+HF_{разб.}$; *7* — десорбция $H^+$-ионов

угля концентрированной азотной кислотой удалось количественно извлечь все серебро из угля, которое в пределах ошибок анализа оказалось равным количеству необратимо сорбированного серебра (уголь перед обработкой был, конечно, сначала освобожден от непоглощенного AgF). После удаления азотной кислоты уголь восстанавливал свою поглощающую способность по отношению к неорганическим кислотам (HCl), но оказывался несколько менее активным по отношению к органическим ($CH_3COOH$).

Все эти факты, без сомнения, говорят о том, что часть соли серебра действительно восстанавливается за счет окисления некоторой части поверхностных атомов углерода*, а затем на выделившемся на поверхности угля металлическом серебре происходит уже вторичный процесс обратимой молекулярной адсорбции соли серебра (молекулярной — поскольку не происходит изменения кислотности среды).

Так как часть поверхностных атомов углерода, как уже отмечено, связана с кислородом, образуя поверхностные оксиды или гидроксиды, то встает вопрос, какие же из поверхностных атомов углерода участвуют в реакции восстановления серебра. Тот факт, что в процессе первичной сорбции концентрация появляющихся в растворе $H^+$-ионов возрастает с концентрацией фторида медленней, чем идет сорбция $Ag^+$-ионов, т. е. часть образующейся кислоты, очевидно, реагирует с остающимися еще на поверхности угля $\equiv C - OH$ группами:

$$\equiv C - OH + F^- + H^+ \rightleftarrows \equiv C - F + H_2O,$$

* Если только, конечно, не предполагать присутствия в угле примеси какого-либо органического восстановителя.

освобождаясь далее только в процессе десорбции,— этот факт может говорить о том, что не все поверхностные атомы углерода окисляются с одинаковой скоростью. На первом этапе взаимодействия угля с $Ag^+$-ионами, последние, вероятно, восстанавливаются или за счет еще неокисленных поверхностных атомов углерода, или, напротив, реагируют с теми, которые подверглись наибольшему окислению, т. е. в большей степени потеряли связь с глубинными атомами углерода, например с группой

$$=C\langle^{OH}_{OH} \quad \text{или} \quad -C\langle^{O}_{OH}$$

В дальнейшей стадии первичной сорбции, вероятно, подвергаются окислению, но уже с меньшей скоростью, и другие поверхностные атомы углерода, более прочно связанные с решеткой угля, так как во вторичном

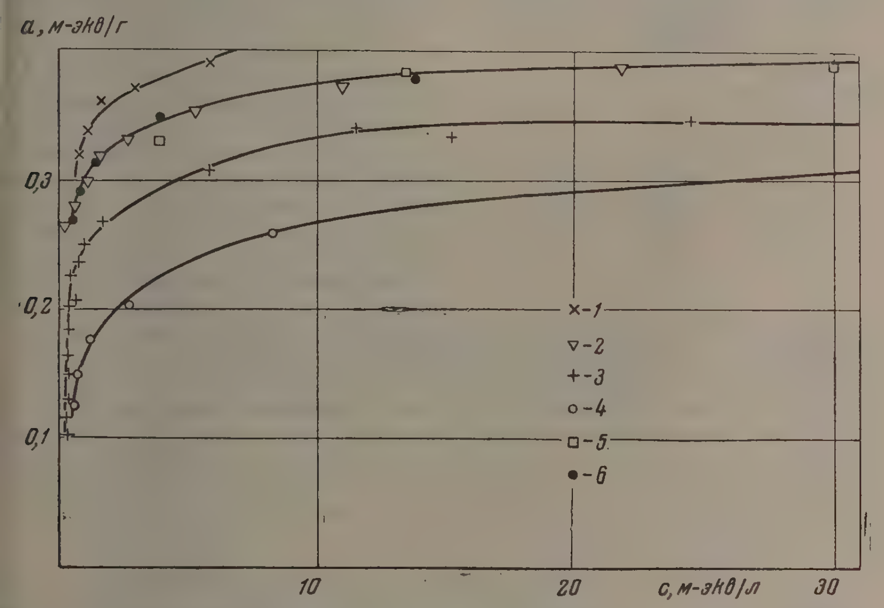



Рис. 2. Изотермы сорбции — десорбции: *1*—1-я десорбция; *2* — 1-я десорбция + $HF_{разб.}$; *3* — 1-я десорбция + $HF_{конц}$; *4* — 1-я десорбция + $HNO_{3\,конц}$; *5* — 2-я сорбция; *6* —2-я десорбция

обратимом цикле сорбции—десорбции, как уже указывалось, не наблюдается изменений концентрации $H^+$-ионов, которые должны были бы быть, если бы эти группы сохранялись на поверхности [и могли бы реагировать по схеме (1)].

Можно представить себе, таким образом, схематически следующие возможные пути восстановления серебра на угле:

$$\equiv C + Ag^+ + H_2O \rightarrow \equiv C - OH + Ag + H^+; \quad (2)$$

$$\equiv C - OH + Ag^+ + H_2O \rightarrow = C\langle^{OH}_{OH} + Ag + H^+; \quad (3)$$

$$= C\langle^{OH}_{OH} + Ag^+ \rightarrow - C\langle^{O}_{OH} + Ag + H^+; \quad (4)$$

$$- C\langle^{O}_{OH} + Ag^+ \rightarrow CO_2 + Ag + H^+. \quad (5)$$

Поскольку в системе имеется кислород, нельзя предполагать, что написанный ряд реакций есть ряд реакций последовательных, а не параллельных. В этом случае весь процесс должен носить резко выраженный топохимический характер.

Доказательство наличия более быстрых и более медленно протекающих поверхностных реакций можно усмотреть в результатах более длительных опытов по кинетике сорбции AgF углем. В этих опытах был использован более активный препарат беззольного угля из сахарозы*. Как показывают данные табл. 1, в начальной стадии скорость первичной сорбции AgF весьма высока, затем процесс замедляется настолько, что изменения скорости практически не улавливаются, если измерять поглощенное количество серебра через малые промежутки времени. Однако удлинение срока взаимодействия угля с раствором приводит к дальнейшему поглощению серебра, что может быть связано с медленным окислением других типов поверхностных окислов. Впрочем, можно говорить также и о торможении всего процесса окисления угля в целом за счет отложения на его поверхности пленок металлического серебра с последующим изменением их структуры. Так что однозначного вывода о механизме восстановления серебра на угле на основе проведенных опытов сделать нельзя.

Таблица 1

**Скорость сорбции AgF углем**

| Время | Суммарная величина сорбции AgF в м-экв/в | Скорость сорбции в м-экв./г/15 мин. |
|---|---|---|
| 15 мин. | 0,48 | 0,48 |
| 1 час. | 0,67 | 0,06 |
| 2 » | 0,77 | 0,03 |
| 3 » | 0,75 | 0,0 |
| 5 » | 0,76 | 0,0 |
| 5 » | 0,75 | 0,0 |
| 6 » | 1,02 | 0,004 |
| 21,5 час. | 1,11 | 0,0006 |

Самый факт покрытия поверхности угля пленкой металлического серебра, защищающей уголь от дальнейшего взаимодействия с электролитами и в то же время активной по отношению к ионам серебра, позволяет использовать получаемый таким путем препарат «посеребренного» угля в качестве металлического сорбента с более высоко развитой поверхностью, чем обычные порошкообразные препараты или металлические пластинки.

## СОРБЦИЯ ФТОРИДА СЕРЕБРА НА УГЛЕ, ПОКРЫТОМ ПЛЕНКОЙ СЕРЕБРА

Для исследования этого процесса отдельно от первой стадии взаимодействия угля с фторидом серебра, т. е. от стадии восстановления, сначала был приготовлен препарат более или менее полностью (максимально) посеребренного угля. Для этой цели уголь с размером зерен в 20 меш в количестве около 15 г обрабатывался 250 мл $\sim$ 1,0 $N$ раствора AgF в течение 10 дней. Общее количество извлеченного из раствора серебра равнялось в одном опыте 2,55, а в другом — 3,04 м-экв./г угля. В этом последнем случае часть образовавшегося металлического серебра выделилась в виде макрофазы: грубокристаллического осадка, состоявшего из пленочек и нитей («волосное» серебро). Отделение этого осадка от угля производилось путем отмучивания до тех пор, пока под микроскопом нельзя было отличить во взятых пробах кристаллитов серебра, и все частицы угля были не отличимы друг от друга. После этого полученный уголь анализировался на содержание в нем остатка металлического серебра. Для этой цели сначала отдельные навески угля отмывались водой до полного удаления непрореагировавшего AgF и затем обрабатывались концентрированной азотной кислотой. Примерно $^1/_3$ от общего количества извлеченного из

* Опыты велись с отдельными навесками по 0,5 г на 50 мл 0,1 $N$ раствора AgF.

аствора серебра оказывалась более тесно связанной с углем, частью в ви- оставшихся в порах угля мелких кристаллических включений, частью виде более тонкой пленочки, покрывающей поверхность угля. С таким репаратом (полностью отмытым от AgF) и были произведены дальней- ие исследования. Препарат содержал 1,02 м-экв. или 0,1 г серебра на 1 г гля.

Сначала в опытах с отдельными навесками была измерена скорость сорб- ии AgF на поверхности посеребренного угля. Как видно из данных табл. , в этом случае уже через 10 мин. остигается длительное время неменя- ющееся значение величины адсорбции $a_{AgF}$. Однако, с удлинением срока на- людений мы снова встречаемся с альнейшим возрастанием этой ве- ичины. Этот факт указывает, что ли состояние поверхностной пленки еребра, выделившегося на угле, не охраняется постоянным, но посте- енно происходит нарушение ее плошности (в силу достаточно высо- ого значения свободной энергии ее оверхности) и обнажение активной оверхности угля, или процесс по- ерхностного окисления полностью ще не завершился в указанный рок (10 дней).

Таблица 2

**Скорость адсорбции AgF на поверхности посеребренного угля (1 г угля содержит 1 м-экв. $Ag_{мет}$)**

(0,5 г угля + 50 мл 0,127 $N$ раствора AgF)

| Время | $a$, м-экв./г | $\frac{\Delta a}{\Delta t}$, м-экв./г/10 мин. |
|---|---|---|
| 10 мин. | 0,10 | 0,10 |
| 30 » | 0,10 | 0,0 |
| 2 час. | 0,10 | 0,0 |
| 4 » | 0,125 | 0,003 |
| 48 » | 0,20 | 0,0004 |

Для снятия изотермы адсорбции—десорбции AgF на посеребренном угле были поставлены опыты с одной навеской, причем взятие проб произво- дилось через полчаса в расчете, что весь цикл адсорбции—десорбции уло- жится в интервале времени, когда нельзя еще ожидать особенно резких

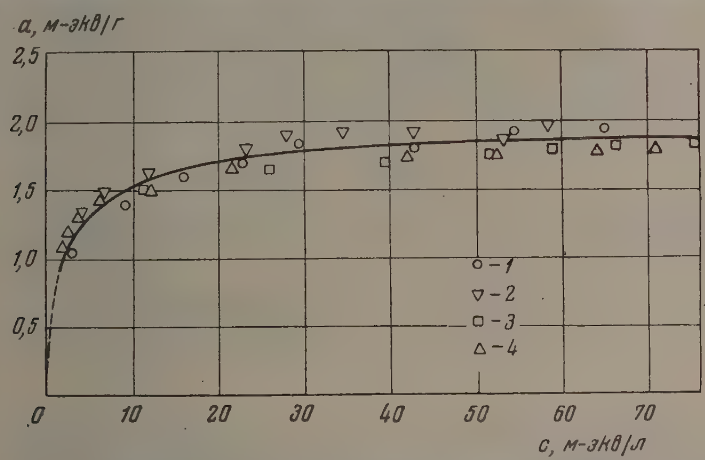



Рис. 3. Изотермы сорбции — десорбции: *1* — 1-я адсорбция; *2* — 1-я десорбция; *3* — 2-я адсорбция; *4* — 2-я десорбция

изменений на поверхности посеребренного угля. Навеска угля равнялась ,0 г, объем раствора — 100 мл. Общая длительность опыта равнялась 8 час.

Полученные в этой серии опытов данные представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, характер полученной кривой отличается от кривых первой серии исследований: как во вторичном, так и в первичном цикле кривая десорбции оказывается (в пределах ошибок опыта) совпадающей с

кривой адсорбции. Правда, между обоими циклами имеется некоторое рас хождение. Точки вторичного цикла при более высоких концентрациях рас полагаются несколько ниже точек первого. Но это расхождение в данно случае следует приписать, скорее всего, неточности измерений (имея виду трудности работы с одной навеской, требующей очень точного отбор проб), чем каким-либо изменениям на поверхности сорбента.

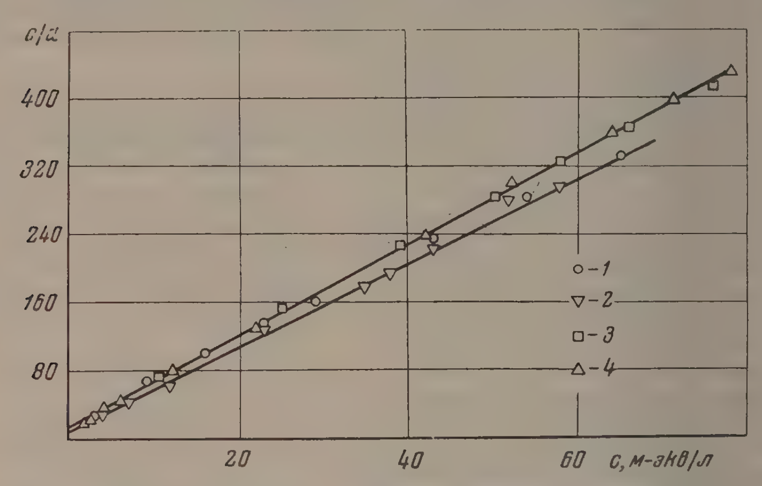



Рис.4. Изотермы сорбции — десорбции в координатах $c/a$—$c$. 1 — 1-я адсорбция; 2 — 1-я десорбция; 3 — 2-я адсорбция; 4 — 2-я десорбция

Если нанести на график отношения $c/a$ против $c$, получаем для того и другого цикла прямые, откуда следует, что процесс подчиняется уравне нию мономолекулярной адсорбции; при этом, надо полагать, к поверхно сти серебра первыми притягиваются ионы серебра, а затем далее, в ка честве противоионов, в эквивалентном количестве ионы фтора (так как изменений в кислотности раствора, как уже указывалось, не наблюдает ся):

$$Ag + Ag^+F^- \rightleftarrows Ag/Ag^+F^-. \quad (6$$

Из расчетов следует, что экспериментальные данные удовлетворяют фор муле Лэнгмюра при

$$a^{I}_{\text{макс}} = 0{,}204 \text{ м-экв./г угля (первичный цикл)},$$
$$a^{II}_{\text{макс}} = 0{,}185 \text{ м-экв./г угля (вторичный цикл)}$$

и константе адсорбционного равновесия $K^{I} = 0{,}49$ и $K^{II} = 0{,}42$.

Принимая радиус иона серебра (негидратированного) равным $1{,}13 \cdot 10^{-}$ см, получаем площадь $S$ пленки серебра, покрывающей поверхность 1 угля, при плотной упаковке адсорбционного слоя, равной

$$S^{I} = 6{,}28 \text{ м}^2; \quad S^{II} = 5{,}7 \text{ м}^2; \text{ среднее } S = 6{,}0 \text{ м}^2.$$

Если сравнить полученные нами данные (считая, что уголь во второ серии исследований остается полностью неактивным, активна, в адсорб ционном смысле, лишь поверхность пленки серебра) с имеющимися ли тературными данными по адсорбции солей серебра на металлическом се

бре (листах, порошке), то в большинстве своем они расходятся как отношении максимальной, так и минимальной величины адсорбции (как о следует из уравнения Лэнгмюра $a_{AgF} = 0$ при $c_{AgF} = 0$).

В работах Эйлера с сотрудниками [6] были получены величины адсорбии, превышающие значения, соответствующие плотной упаковке мономолекулярного слоя (что говорит или о большем числе слоев, или о неправильно определенной площади серебра). В работе М. А. Проскурнина и . Н. Фрумкина [7] точно так же были получены высокие значения адсорбии $AgNO_3$ при концентрациях $\geqslant 0{,}001\ N$, а, кроме того, в подтверждение яда электрохимических работ (см., например, Бенневиц [8]) было обнаужено снижение количества адсорбированных ионов серебра до нуля при онцентрации соли в растворе ($AgNO_3$ в присутствии $KNO_3$,), отличной т нуля (точка нулевого заряда).

В более поздней работе, вышедшей из той же лаборатории [9], были, днако, получены другие данные, и равновесная концентрация ионов эребра, соответствующая незаряженной поверхности серебра, была найена во много раз меньшей, $\sim 1 \cdot 10^{-13} N$ (вместо $\sim 1 \cdot 10^{-5}\ N$ [7]. В этой же раоте было обращено внимание на влияние окисной пленки серебра на адорбцию ионов серебра на серебре, снижающей величину последней*.

В работах Кинга с сотрудниками [10] лишь для адсорбции сульфата еребра была установлена применимость уравнения Лэнгмюра. Для итрата и перхлората серебра, хотя максимальные величины адсорбции тих солей и соответствовали плотной упаковке монослоя, при малых конентрациях растворов $<0{,}01\ N$, количество адсорбированных ионов серебра отклонялось от значений, отвечающих уравнению Лэнгмюра. Отклонение наблюдалось не в сторону уменьшения,— как то следовало бы, если бы адсорбция $Ag^+$-ионов стремилась к нулю при концентрациях, отличающихся от нуля,— а, напротив, в сторону увеличения.

Следует отметить, что в большинстве цитированных работ не определялась ни кинетика адсорбции, ни обратимость процесса.

В проведенных нами опытах наименьшая равновесная концентрация AgF равнялась $\sim 0{,}001 N$. Для доказательства справедливости уравнения (6) при всех концентрациях раствора вплоть до нуля и отсутствия перелома на прямых $c/a, c$ следует, разумеется, проследить поведение системы при значительно более низких концентрациях раствора, что требует, однако, более чувствительных методов количественного анализа состава раствора, чем примененные в данной работе.

Помимо этой и указанной выше (механизм восстановления серебра) задач дальнейшего исследования процессов взаимодействия солей серебра (и других благородных металлов) с углем, требует разрешения также и вопрос о соотношении между покрытой металлическим серебром и оставшейся непокрытой частями поверхности угля и изменения при этом характера его пористости, точнее пористости полученного двухфазного сорбента. Не менее интересен также и вопрос о самом механизме выделения и роста новой макрофазы.

## ВЫВОДЫ

1. Исследована сорбция фторида серебра беззольным углем и показано, что сорбированное количество соли распадается на две части: бо́льшую, сорбированную необратимо, и меньшую, сорбированную обратимо.

2. Необратимо сорбированная часть представляет собой восстановленное углем серебро, а сорбированная обратимо — молекулярно адсорбиро-

* Повторяя опыты Болама и Филлипса [5] и пытаясь посеребрить уголь при помощи нитрата серебра, мы также получили несколько отличные от публикуемых в этой работе результаты. серебро, выделенное на угле в присутствии $NO_3^-$-ионов, оказалось в разбавленных растворах менее активным по отношению к ионам серебра повидимому, был получен не двух-, а трехфазный адсорбент).

ванное фтористое серебро на поверхности выделившегося металлич
ского серебра.

3. В процессе восстановления участвуют, вероятно, не только свобо
ные поверхностные атомы углерода, но и атомы, связанные с кислородо
в поверхностные окислы.

4. Адсорбция соли на металле подчиняется уравнению мономолекуля
ной адсорбции.

Латвийский государственный
университет
Рига

Поступила
5.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Lepin u. G. Strachova, Zs. phys. Chem., A176, 303, 1936.
2. L. Lepin u. G. Strachova, Acta phys.-chim. URSS, 10, 175, 1939.
3. L. Lepin u. G. Strachova, Acta phys.-chim. URSS, 21, 1089, 1946.
4. Л. К. Лепинь, Журн. физ. химии, 24, 224, 1950.
5. T. R. Bohlam a. W. A. Phillips, Trans. Farad. Soc., 31, 1443, 193
6. H. Euler, Zs. Elektrochem., 28, 2, 446, 1922; E. G. Rudberg u. H. Euler
Zs. Phys., 13, 257, 1923.
7. M. Proskurnin u. A. Frumkin, Zs. phys. Chem., A155, 29, 1931.
8. K. Bennewitz u. J. Bigalka, Zs. phys. Chem., A154, 113, 1931.
9. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 13, 1543, 1939.
10. G. V. King a. R. Schochet, Journ. Phys. Chem., 57, 895, 1953.

# О ХИМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ ШЛАКОВ

*В. А. Кожеуров*

В химической теории строения металлургических шлаков, как известно, принимается, что расплавленные шлаки представляют собой системы, состоящие из молекул окислов и различных химических соединений между ними. Молекулы окислов и химических соединений находятся в подвижном равновесии друг с другом, которое подчиняется идеальному закону действующих масс. Активности компонентов в этой теории отождествляются с концентрациями «свободных» окислов.

В настоящее время вполне определенно установлено, что в действительности шлаки представляют собой ионные растворы, не содержащие молекул. Рентгенографические исследования шлакообразующих окислов в твердом состоянии и кристаллических силикатов показывают, что и в чистом состоянии эти вещества не содержат молекул, а состоят из ионов. Поэтому, если утверждения химической теории строения шлаков понимать буквально, то они не отвечают современным данным о строении шлаков.

Ранее было показано [1, 2], что на основе ионных представлений о строении шлаков можно следующим образом подойти к вычислению их термодинамических свойств. Расплавы окислов можно рассматривать как системы, состоящие из различных простейших катионов и общего аниона — иона кислорода. Например, расплав из окислов FeO, CaO и $SiO_2$ содержит ионы Fe, Ca, Si и O. Не все связи между элементарными частицами в таком расплаве являются чисто ионными. Поэтому указать с определенностью величину заряда каждой из этих частиц в общем случае нельзя: заряд ее будет зависеть от характера связей, которые она образует со своими соседями. Тем не менее эти частицы лучше называть ионами, а не атомами, так как распределение электронной плотности в силикатных системах таково, что «катионам» (Fe, Ca, Si) следует приписать некоторый эффективный положительный заряд, а «аниону» (O) — отрицательный. Кроме того, в таком расплаве будет иметь место характерная для ионных растворов упорядоченность в расположении частиц, состоящая в том, что непосредственными соседями положительных частиц могут быть только отрицательные, и наоборот [3]. Следовательно, расплавы окислов можно рассматривать как ионные растворы с общим анионом — ионом кислорода.

Такой расплав был бы совершенным ионным раствором, если бы катионы, находящиеся на соседних местах «катионной решетки» раствора, т. е. в непосредственной близости от одних и тех же анионов, не влияли взаимно на энергию связи их с анионами. Иными словами, для этого необходимо, чтобы энергия связи катиона данного сорта с ближайшими анионами оставалась в растворе такой же, как в чистом окисле. В этом случае изменение свободной энергии при образовании раствора определялось бы только величиной энтропии смешения, а последняя, согласно М. И. Темкину [3], может быть вычислена из числа перестановок катионов друг с другом, так как анион общий. Активность окисла в таком расплаве совпадала бы с ионной долей соответствующего катиона, которая, в свою очередь, во многих случаях совпадает с молярной долей окисла.

В действительности, однако, в шлаках, содержащих кремнезем, энергия связи катиона с ближайшими к нему анионами зависит от состава следующего катионного слоя. Если учесть эту зависимость, причем считать, что влияние катионов ближайшего слоя на энергию данного ка-

тиона аддитивно и что состав этого слоя совпадает с составом раствора в целом, то для энергии раствора получится выражение, по форме совпадающее с выражением для энергии так называемого регулярного раствора*. Если это выражение для энергии сочетать с выражением для энтропии совершенного ионного раствора, то для свободной энергии получится уравнение, которое также совпадает с соответствующим уравнением в теории регулярных растворов. Нужно только иметь в виду, что для ионных растворов формулы теории регулярных растворов будут справедливы при замене в них молярных долей компонентов ионными долями соответствующих ионов. Ионные и молярные доли не всегда совпадают, даже и в растворах с общим ионом. Так, если шлак содержит заметные количества $P_2O_5$ или $Al_2O_3$, то ионные доли катионов не будут совпадать с молярными долями окислов.

Описанная модель ионного раствора внутренне противоречива в той же степени, как и модель регулярного раствора. Взаимное влияние катионов на энергию взаимодействия их с анионами не совместимо с допущением о случайном расположении катионов по катионным местам. Иными словами, при наличии такого влияния состав ближайшего катионного окружения данного катиона не будет совпадать с составом раствора в целом. Энтропия при этом также не будет совпадать с энтропией совершенного раствора. В растворе будет существовать ближний порядок. Если взаимное влияние катионов таково, что при нахождении на соседних местах «катионной решетки» катионов разного сорта энергия системы меньше, чем в том случае, когда на тех же местах находятся катионы одного сорта, то ближний порядок будет характеризоваться повышенным числом разносортных катионных пар по сравнению с числом их при случайном распределении катионов. Учет ближнего порядка при вычислении термодинамических свойств раствора приводит к формулам, которые по своему виду сильно отличаются от формул для регулярных растворов [5]. При некоторых упрощающих допущениях можно получить формулы, более близкие по своему виду к формулам для регулярных растворов, отличающиеся от последних лишь наличием поправочных членов [6, 7].

А. А. Жуховицким [8] было отмечено, что понятие регулярных растворов следует рассматривать как ступень в приближенном расчете, соответствующую нулевому приближению в теории возмущений Релея, когда функция, описывающая распределение, оставляется невозмущенной, а оценивается изменение, вносимое в энергию наличием возмущения.

Таким образом в бинарном ионном расплаве (например, с общим анионом) при отрицательной энергии смешения будет существовать ближний порядок, характеризующийся повышенным числом пар катионов разного сорта, находящихся на соседних местах катионной решетки. Утверждение химической теории расплавов об образовании соединения между компонентами можно, с этой точки зрения, рассматривать как некоторый способ описания ближнего порядка [2], а метод вычисления активностей компонентов, применяющийся в химической теории, как способ количественного учета его влияния**.

Целью настоящей работы являлось сопоставление результатов расчета активностей компонентов по химической теории строения расплавов с результатами расчета в нулевом приближении (по теории регулярных растворов) и в первом (с учетом ближнего порядка).

---

* Применимость формул теории регулярных растворов к расплавам солей с общим анионом была впервые обоснована Гильдебрандом и Сальстромом [4] путем несколько иных рассуждений.

** Такая точка зрения была высказана А. А. Жуховицким в выступлении на III конференции по физико-химическим основам производства стали в январе 1955 г.

## БИНАРНЫЕ РАСТВОРЫ

Поскольку конечные формулы не зависят от природы раствора, мы для простоты будем рассматривать бинарный раствор из частиц (атомов или молекул) двух сортов — А и В. Свободная энергия такого раствора в первом приближении (т. е. с учетом ближнего порядка [5]) может быть выражена уравнением

$$F = n_1 F_1 + n_2 F_2 + RT\,(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) + \\ + \frac{zRT}{2}\left(n_1 \ln \frac{x_1 - \overline{X}}{x_1^2} + n_2 \ln \frac{x_2 - \overline{X}}{x_2^2}\right), \quad (1)$$

где $n_1$ и $n_2$ — числа молей компонентов (в случае ионного раствора с общим анионом — числа молей катионов); $F_1$ и $F_2$ — свободные энергии

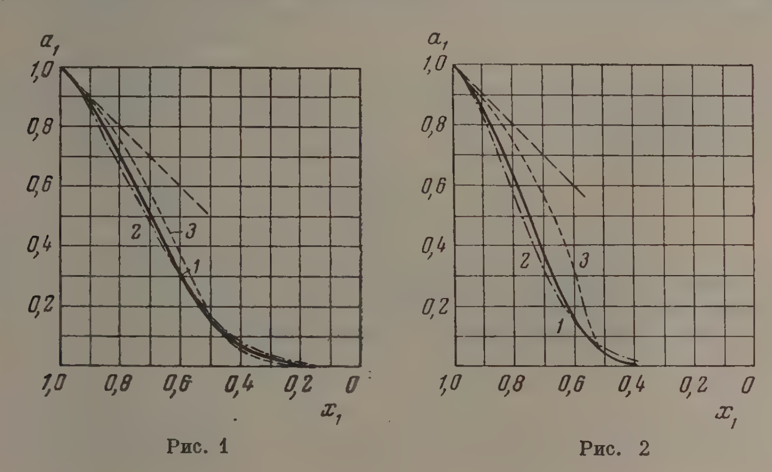



Рис. 1 Рис. 2

чистых компонентов; $x_1$ и $x_2$ — атомные или молярные доли (в случае ионного раствора — ионные доли катионов); $z$ — координационное число «квазикристаллической» решетки раствора («катионной решетки» — в случае ионного раствора). Величина $\overline{X}$ ($\overline{X'}$ в [5]) определяется тем, что $z(N_1 + N_2)\overline{X}$ представляет собой среднее число пар частиц А и В, занимающих соседние места квазикристаллической решетки. Величина $\overline{X}$ должна удовлетворять условию квазихимического равновесия

$$\frac{\overline{X}^2}{(x_1 - \overline{X})(x_2 - \overline{X})} = \eta^2, \quad (2)$$

где

$$\eta = e^{-Q_{12}/zRT}. \quad (3)$$

Здесь $Q_{12}$ — энергия смешения. Из уравнения (1) следует, что активность компонента А в бинарном растворе должна выражаться формулой

$$a_1 = x_1 \left(\frac{x_1 - \overline{X}}{x_1^2}\right)^{z/2}. \quad (4)$$

Влияние координационного числа $z$, как показывают численные расчеты, на величину $\overline{X}$, вычисляемую по формуле (2), таково, что изменение $z$

в конечном счете мало сказывается на активности. Поэтому все дальнейшие расчеты выполнены с одним и тем же значением $z = 12$.

Результаты вычисления $\overline{X}$ по (2) и $a_1$ по (4) при разных значениях энергии смешения приведены в табл. 1. Значения $\overline{X}$ приходится вычислять с достаточно большой точностью, так как величина активности зависит от разности $x_1 - \overline{X}$. Значения активности из табл. 1 представлены на рис. 1, 2, 3 (кривые *1*).

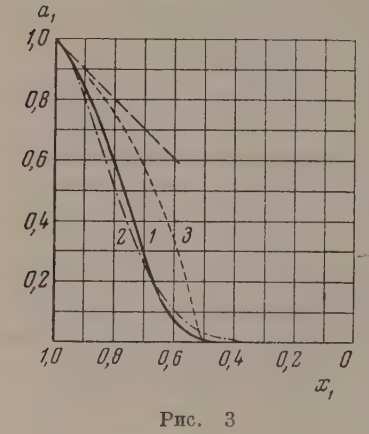



Рис. 3

В нулевом приближении, т. е. без учета ближнего порядка, активность первого компонента выразится уравнением

$$a_1 = x_1 e^{x_2^2 Q_{12}/RT}. \qquad (5)$$

Результаты расчетов по уравнению (5) представлены на рис. 1—3 кривыми *2*. При этом на рис. 1 и 2 кривая *2* рассчитана с теми же значениями $Q_{12}/2{,}3\,RT$, что и кривая *1*, а на рис. 3 кривой *2* отвечает значение $Q_{12}/2{,}3\,RT = -5{,}0$.

В химической теории расплавов отрицательной энергии смешения отвечает образование более или менее устойчивого химического соединения. Так как рассматриваются расплавы, для которых кривая изменения свободной энергии при смешении имеет минимум при $x_1 = x_2 = {}^1/_2$ и, следовательно, симметрична относительно этой точки, то необходимо принять, что в расплаве образуется соединение АВ. Если в 1 моле расплава образуется $y$ молей соединения, то фактически в этом количестве расплава будет присутствовать $x_1 - y$ молей компонента А и $x_2 - y$ молей компонента В. Общее число молей будет равно $1 - y$. Отождествляя активности с молярными долями, получим

Таблица 1

| $x_1$ | $x_2$ | $\eta^2 = 2;\ \frac{Q_{12}}{2{,}3RT} = -1{,}8$ | | $\eta^2 = 4;\ \frac{Q_{12}}{2{,}3\,RT} = -3{,}6$ | | $\eta^2 = 10;\ \frac{Q_{12}}{2{,}3\,RT} = -6{,}0$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\overline{X}$ | $a_1$ | $\overline{X}$ | $a_1$ | $\overline{X}$ | $a_1$ |
| 0,90 | 0,10 | 0,09446 | 0,871 | 0,09705 | 0,854 | 0,09878 | 0,843 |
| 0,75 | 0,25 | 0,20943 | 0,591 | 0,22562 | 0,492 | 0,23884 | 0,422 |
| 0,60 | 0,40 | 0,27890 | 0,302 | 0,31368 | 0,152 | 0,35068 | 0,066 |
| 0,50 | 0,50 | 0,29289 | 0,162 | 0,33333 | 0,0439 | 0,37988 | 0,00615 |
| 0,40 | 0,60 | 0,27890 | 0,075 | 0,31368 | 0,010 | 0,35068 | — |
| 0,25 | 0,75 | 0,20943 | 0,019 | 0,22562 | 0,001 | 0,23884 | — |

$$a_1 = \frac{x_1 - y}{1 - y};\quad a_2 = \frac{x_2 - y}{1 - y}\quad \text{и}\quad a_{AB} = \frac{y}{1 - y}. \qquad (6)$$

Активности присутствующих в расплаве веществ должны удовлетворять закону действующих масс для реакции $AB \rightleftarrows A + B$. Следовательно, должно иметь место соотношение

$$\frac{(x_1 - y)(x_2 - y)}{(1 - y)\,y} = K, \qquad (7)$$

где $K$ — константа диссоциации соединения. Решая (7) относительно $y$ и подставляя полученное значение в первое из соотношений (6), получим

$$a_1 = \frac{2x_1 - 1 + \sqrt{1 - \frac{4x_1 x_2}{1+K}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{4x_1 x_2}{1+K}}}. \qquad (8)$$

Решая (8) относительно $K$, найдем

$$K = \frac{x_1 (1 - a_1)^2}{x_1 - a_1} - 1. \qquad (9)$$

Уравнение (9) можно использовать для определения $K$ по опытному значению активности для какого-либо состава. Затем, найдя $K$, можно по (8) рассчитать активность компонента (9) при различных составах расплава.

Для определения константы диссоциации в качестве опытных значений активности были использованы величины, найденные по формуле (4) первого приближения. Кривые активности, соответствующие уравнению (4), таковы, что при подстановке в (9) значения активности при каком-либо $x_1 > 0{,}5$ получается $K < 0$. Поэтому для подбора $K$ бралось значение $a_1$ при $x_1 = 0{,}5$ из табл. 1. При $x_1 = 0{,}5$ уравнение (9) принимает вид

$$K = \frac{a_1^2}{1 - 2a_1}.$$

Трем значениям $Q_{12} / 2{,}3\,RT$ в табл. 1 отвечают следующие значения константы диссоциации: $3{,}88 \cdot 10^{-2}$; $2{,}11 \cdot 10^{-3}$ и $3{,}83 \cdot 10^{-5}$. При помощи этих величин по уравнению (8) рассчитаны кривые *3* на рис. 1—3.

Как показывает сравнение рис. 1—3, химическое приближение тем точнее, чем меньше величина энергии смешения, т. е. в терминах химической теории, чем менее прочно соединение. При больших энергиях смешения (рис. 2 и 3) наблюдаются значительные расхождения между активностью, вычисленной из химической теории, и активностью, рассчитанной по формулам первого приближения.

## ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ РАСТВОРЫ

Свободная энергия трехкомпонентного раствора с учетом ближнего порядка [5] может быть выражена уравнением

$$F = n_1 F_1 + n_2 F_2 + n_3 F_3 + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2 + n_3 \ln x_3) + \\ + \frac{zRT}{2}\left(n_1 \ln \frac{x_1 - \overline{X}_{12} - \overline{X}_{13}}{x_1^2} + n_2 \ln \frac{x_2 - \overline{X}_{12} - \overline{X}_{23}}{x_2^2} + n_3 \ln \frac{x_3 - \overline{X}_{13} - \overline{X}_{23}}{x_3^2}\right). \qquad (10)$$

Обозначения в (10) те же, что и в (1). Вместо $\overline{X}$ в (10) входят три величины $\overline{X}_{12}$, $\overline{X}_{13}$ и $\overline{X}_{23}$, определяющие собой, как и $\overline{X}$, числа пар ближайших соседей разного типа. Они должны удовлетворять следующим условиям квазихимического равновесия:

$$\frac{\overline{X}_{12}^2}{(x_1 - \overline{X}_{12} - \overline{X}_{13})(x_2 - \overline{X}_{12} - \overline{X}_{23})} = \eta_{12}^2; \qquad (11)$$

$$\frac{\overline{X}_{13}^2}{(x_1 - \overline{X}_{12} - \overline{X}_{13})(x_3 - \overline{X}_{13} - \overline{X}_{23})} = \eta_{13}^2; \qquad (12)$$

$$\frac{\overline{X}_{23}^2}{(x_2 - \overline{X}_{12} - \overline{X}_{23})(x_3 - \overline{X}_{13} - \overline{X}_{23})} = \eta_{23}^2. \qquad (13)$$

Величины $\eta_{ij}$ определяются соотношениями

$$\eta_{ij} = e^{-Q_{ij}/zRT}, \tag{14}$$

где $Q_{ij}$ — энергия смешения в соответствующем бинарном растворе.

Рассмотрим раствор, состоящий из частиц трех сортов А, В и С. При этом будем считать, что энергии смешения А с В и А с С равны нулю, а энергия смешения В с С — отрицательна и соответствует значению

$$\frac{Q_{23}}{2{,}3RT} = -3{,}6. \tag{15}$$

Тогда $\eta_{12} = \eta_{13} = 1$; $\eta_{23} = \eta = 2$. При $\eta_{12} = \eta_{13} = 1$ система уравнений (11) — (13) после исключения $\overline{X}_{12}$ и $\overline{X}_{13}$ приводит к уравнению четвертой степени относительно $\overline{X}_{23}$:

$$\overline{X}_{23}^4 - \frac{2(1-x_1)\eta^2}{\eta^2-1}\overline{X}_{23}^3 + \left[\frac{(x_1^2+2x_2x_3)\eta^2}{\eta^2-1} + \frac{(1-2x_1)\eta^4}{(\eta^2-1)^2}\right]\overline{X}_{23}^2 - \\ - \frac{2x_2x_3(1-x_1)\eta^4}{(\eta^2-1)^2}\overline{X}_{23} + \frac{x_2{}^2x_3{}^2\eta^4}{(\eta^2-1)^2} = 0. \tag{16}$$

Числа $\overline{X}_{12}$ и $\overline{X}_{13}$ выражаются через $\overline{X}_{23}$ следующими уравнениями:

$$\overline{X}_{12} = \frac{x_1x_2 - x_2x_3}{x_1+x_2-x_3} - \frac{x_1-x_2-x_3}{x_1+x_2-x_3}\overline{X}_{23} - \frac{1-(1/\eta^2)}{x_1+x_2-x_3}\overline{X}_{23}^2; \tag{17}$$

$$\overline{X}_{13} = \frac{x_1x_3 - x_2x_3}{x_1-x_2+x_3} - \frac{x_1-x_2-x_3}{x_1-x_2+x_3}\overline{X}_{23} - \frac{1-(1/\eta^2)}{x_1-x_2+x_3}\overline{X}_{23}^2. \tag{18}$$

Вычисляя из (16) значение $\overline{X}_{23}$, можно затем по (17) и (18) найти $\overline{X}_{12}$ и $\overline{X}_{13}$.

В частном случае, когда $x_2 = x_3$, вычисления существенно упрощаются. Из (17) и (18) видно, что при этом $\overline{X}_{12} = \overline{X}_{13}$. Оба множителя в знаменателе (13) делаются одинаковыми. Извлекая корень квадратный из обеих частей этого равенства, найдем

$$\overline{X}_{12} = \frac{1-x_1}{2} - \frac{\eta+1}{\eta}\overline{X}_{23}. \tag{19}$$

Подставляя (19) в (17) или (18), получим

$$\overline{X}_{23} = \frac{\eta-(\eta-1)x - \sqrt{1+2(\eta-1)x_1-2(\eta-1)x_1^2}}{2(\eta^2-1)/\eta}. \tag{20}$$

При $\eta = 2$ (19) и (20) принимают вид:

$$\overline{X}_{12} = \frac{1-x_1}{2} - \frac{3}{2}\overline{X}_{23}; \tag{21}$$

$$\overline{X}_{23} = \frac{2-x_1-\sqrt{1+2x_1-2x_1^2}}{3}. \tag{22}$$

Активности компонентов, согласно (10), могут быть представлены уравнениями:

$$a_1 = x_1\left(\frac{x_1 - \overline{X}_{12} - \overline{X}_{13}}{x_1^2}\right)^{z/2}; \tag{23}$$

$$a_2 = x_2\left(\frac{x_2 - \overline{X}_{12} - \overline{X}_{23}}{x_2^2}\right)^{z/2}; \tag{24}$$

$$a_3 = x_3\left(\frac{x_3 - \overline{X}_{13} - \overline{X}_{23}}{x_3^2}\right)^{z/2}. \tag{25}$$

Результаты расчетов по уравнениям (21) и (22), а также по (23) — (25) приведены в табл. 2.

Таблица 2

| $x_1$ | $\overline{X}_{12}=\overline{X}_{13}$ | $\overline{X}_{23}$ | $a_1$ | $a_2=a_3$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,04314 | 0,27124 | 0,667 | 0,0416 |
| 0,2 | 0,07446 | 0,21703 | 0,867 | 0,0389 |
| 0,3 | 0,09582 | 0,16945 | 0,914 | 0,0383 |
| 0,4 | 0,10827 | 0,12782 | 0,909 | 0,0385 |
| 0,5 | 0,11237 | 0,09175 | 0,891 | 0,0391 |
| 0,6 | 0,10827 | 0,06115 | 0,876 | 0,0399 |
| 0,7 | 0,095819 | 0,036121 | 0,873 | 0,0401 |
| 0,8 | 0,074457 | 0,017029 | 0,887 | 0,0381 |
| 0,9 | 0,043139 | 0,004574 | 0,925 | 0,0293 |

Значения $a_1$ из табл. 2 представлены на рис. 4 кривой *1*. Кривая *2* рис. 4 рассчитана по уравнению:

$$a_1 = x_1 e^{-x_2 x_3 Q_{23}/RT}, \tag{26}$$

причем было принято $Q_{23}/2{,}3RT = -4$ (вместо —3,6 для точной теории). Как видно из сравнения кривых *1* и *2*, и в трехкомпонентных системах можно добиться практически полного совпадения результатов расчета по формулам нулевого и первого приближений подбором «кажущейся» энергии смешения в формулах нулевого приближения.

Ход кривых *1* и *2* показывает, кроме того, что в данной системе при принятом значении энергии смешения компонентов В и С гомогенная фаза в некотором интервале составов должна быть неустойчива по отношению к распаду на два слоя.

Согласно химической теории расплавов в данной системе следует принять образование химического соединения ВС. Тогда активности будут равны

$$a_1 = \frac{x_1}{1-y};\ a_2 = \frac{x_2-y}{1-y};\ a_3 = \frac{x_3-y}{1-y}\ \text{и}\ a_{BC} = \frac{y}{1-y}. \tag{27}$$

Закон действующих масс для реакции диссоциации ВС будет иметь вид

$$K = \frac{(x_2-y)(x_3-y)}{(1-y)y}. \tag{28}$$

Решая (28) относительно $y$ и подставляя его значение в первое из (27), а также учитывая, что $x_2 = x_3 = (1-x_1)/2$, получим

$$a_1 = 2x_1 \frac{1+K+x_1-\sqrt{(1+K-x_1)^2-(1+K)(1-x_1)^2}}{(1+x_1)^2}. \tag{29}$$

Так как было принято, что $Q_{23}/2{,}3RT = -3{,}6$, то значение константы диссоциации должно быть таким же, как в соответствующей бинарной системе, т. е. $K = 2{,}11\cdot 10^{-3}$. Вычисленные по уравнению (29) значения активности представлены на рис. 4 кривой *3*.

Кривая *4* построена в предположении $K = 0$ (недиссоциирующее соединение). Из (29) следует, что в этом случае активность компонента А должна выражаться уравнением

$$a_1 = \frac{2x_1}{1+x_1}. \tag{30}$$

Наконец, если принять, что образуется недиссоциирующее соединение, отвечающее формуле $B_2C_2$, то активность А будет выражаться уравнением

$$a_1 = \frac{4x_1}{1+3x_1}. \tag{31}$$

Расчету по уравнению (31) отвечает кривая *5* на рис. 4.

Как видно из рис. 4, при принятом значении параметра $Q_{23}/2{,}3\ RT$ из химической теории не могут быть получены с удовлетворительной точностью активности «индифферентного» компонента.

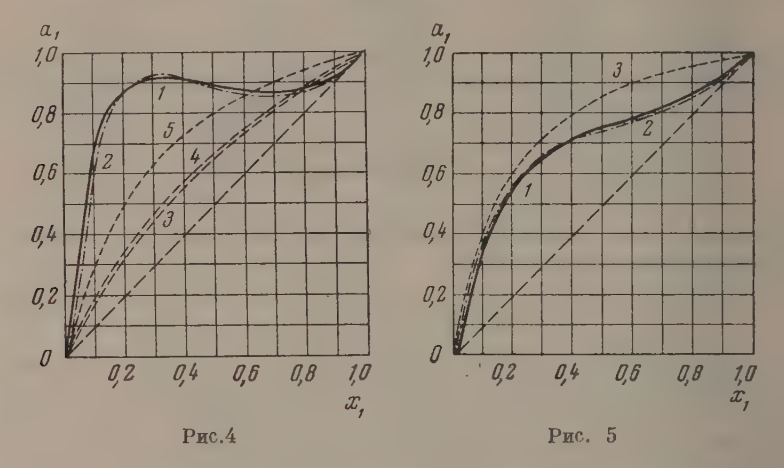



Рис.4 Рис. 5

Известно, однако, что Винклеру и Чипману [9] удалось объяснить наблюдающиеся активности закиси железа в основных металлургических шлаках, предположив образование силикатов кальция, состава $4CaO\cdot 2SiO_2$ и $2CaO.\ 2SiO_2$. Поэтому представляло интерес сопоставить результаты расчета активности закиси железа по методу Винклера и Чипмана с результатами расчета по формулам нулевого и первого приближений в конкретной системе $FeO—CaO—SiO_2$. Для упрощения расчетов мы ограничились рассмотрением тех шлаков, в которых отношение молекулярных количеств CaO и $SiO_2$ равно двум.

Как было показано ранее [1, 2], энергии смешения FeO с CaO и $SiO_2$ могут быть приняты равными нулю, а энергия смешения CaO с $SiO_2$ $Q_{23}=$ $=27\,000$ кал. Эта величина может быть названа «кажущейся» энергией смешения. Чтобы результаты нулевого и первого приближений совпадали наилучшим образом, в качестве «истинного» значения энергии смешения в формулах первого приближения следует принять $Q_{23}=-25\,300$ кал. При температуре 1600° С это отвечает значению $\eta^2=3{,}1$. Результаты расчета по формулам (16)—(18)* с данным значением $\eta^2$ при $x_2=2x_3$ представлены в табл. 3. Приведенные в последнем столбце табл. 3 значения активности закиси железа ($a_1$) были вычислены по уравнению (23). Эти данные представлены кривой *1* на рис. 5. Кривая *2* на рис. 5 соответствует расчету по формуле (26) при $Q_{23}/2{,}3RT=-3{,}15$. Предположение Винклера и Чипмана об образовании недиссоциирующего соединения $4CaO\cdot 2SiO_2$ приводит к следующему уравнению для активности закиси железа:

$$a_1 = \frac{6x_1}{1+5x_1}. \tag{32}$$

Расчетам по уравнению (32) на рис. 5 отвечает кривая *3*.

* Уравнение (16) решалось по приближенному методу, описанному А. Н. Крыловым [10].

Таблица 3

| $x_1$ | $\overline{X}_{12}$ | $\overline{X}_{13}$ | $\overline{X}_{23}$ | $a_1$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,062418 | 0,025165 | 0,22351 | 0,367 |
| 0,2 | 0,10788 | 0,04482 | 0,17958 | 0,547 |
| 0,3 | 0,13862 | 0,05895 | 0,14046 | 0,652 |
| 0,4 | 0,15597 | 0,06791 | 0,10588 | 0,712 |
| 0,5 | 0,16082 | 0,07165 | 0,07583 | 0,751 |
| 0,6 | 0,15364 | 0,07000 | 0,05031 | 0,783 |
| 0,7 | 0,13450 | 0,06267 | 0,02952 | 0,817 |
| 0,8 | 0,10313 | 0,04916 | 0,01378 | 0,860 |
| 0,9 | 0,05877 | 0,02867 | 0,003651 | 0,917 |

Как видно из рис. 5, метод Винклера и Чипмана должен давать хорошие результаты только при относительно небольшом содержании закиси железа. Если его недостаточность при больших содержаниях закиси железа и не была обнаружена, то это объясняется, повидимому, лишь малой точностью экспериментальных данных. Расхождения в активности закиси железа, вычисленной по методу Винклера и Чипмана и по точной теории, не превышают 15% (при $x_1 \approx 0{,}7$), в то время как ошибка в определении активности FeO по распределению кислорода между металлом и шлаком может достигать $\pm 25\%$.

Следует отметить, что ход кривых активности, рассчитанных по химической теории, вообще не соответствует обычно наблюдающемуся. Известно, что в достаточно разбавленных растворах для растворителя всегда выполняется закон Рауля. Этому условию на рис. 4 и 5 удовлетворяют только кривые *1* и *2*, рассчитанные по формулам нулевого и первого приближений.

Таким образом «химическое приближение» как в бинарных, так и в трехкомпонентных растворах оказывается наименее удачным способом учета ближнего порядка. Представления химической теории расплавов могут применяться лишь для качественной интерпретации особенностей их поведения, но не для количественных расчетов. С другой стороны, в формулах теории регулярных растворов, которые формально получены без учета ближнего порядка, влияние последнего может быть отражено введением «кажущейся» энергии смешения. Относительно небольшими изменениями энергии смешения можно добиться практически полного совпадения результатов расчета в нулевом и первом приближениях.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено сопоставление результатов вычисления активностей по химической теории расплавов, по теории регулярных растворов (нулевое приближение) и по формулам, полученным с учетом ближнего порядка (первое приближение) для бинарных и трехкомпонентных растворов.

2. Показано, что утверждения химической теории строения расплавов об образовании соединений между компонентами можно рассматривать лишь как качественный способ описания ближнего порядка в таких системах. В количественном отношении методы расчета химической теории могут давать более или менее удовлетворительные результаты только в отдельных частных случаях (например при небольших энергиях смешения).

3. Установлено, что теория регулярных растворов при надлежащем подборе энергий смешения дает результаты, практически полностью совпадающие с результатами более точной теории, учитывающей ближний поря-

док. Поэтому формулы нулевого приближения являются достаточно надежными, а вследствие своей простоты и наиболее удобными для практических расчетов, особенно в многокомпонентных системах.

Сибирский металлургический институт
им. Серго Орджоникидзе
Сталинск

Поступила 18.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, 23, 485, 1949.
2. В. А. Кожеуров, Журн. прикл. химии, 23, 283, 1950.
3. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 20, 105, 1946.
4. J. H. Hildebrand a. E. J. Salstrom, Journ. Amer. Chem. Soc, 54, 4257, 1932.
5. В. А. Кожеуров, Журн. физ. химии, 26, 479, 1952.
6. А. А. Жуховский, Б. Н. Финкельштейн и И. С. Куликов, ДАН, 81, 227, 1951.
7. Б. Н. Финкельштейн, Проблемы металловедения и физики металлов, 3, 275, 1952.
8. А. А. Жуховский, Журн. физ. химии, 19, 337, 1945.
9. T. B. Winkler a. J. Chipman, Metals Technology, Apr., 1946, T. P. 1987.
10. А. Н. Крылов, Лекции о приближенных вычислениях, Изд-во техн.-теорет. лит-ры, М.—Л., 1950, стр. 19

# ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ФЕНОЛ — ВОДА — МЕТИЛЭТИЛКЕТОН. II

*С. Ш. Бык, Л. И. Щербак и Р. Г. Строителева*

Ранее нами были изложены результаты исследования равновесия жидкость—пар в системе фенол—метилэтилкетон.

В данной статье представлены результаты изучения взаимной растворимости и равновесия жидкость — пар в тройной смеси фенол—вода—метилэтилкетон.

Как уже указывалось ранее [1], исходные вещества подвергались тщательной очистке. Метилэтилкетон и синтетический фенол марки «чистый» дважды перегонялись на насадочной лабораторной колонке в 20 теоретических тарелок. В табл. 1 приведены физические константы фенола и метилэтилкетона после их очистки. Температуры кипения определялись при помощи эбулиоскопа Свентославского, показатели преломления рефрактометром ИРФ-23, плотность — пикнометрически.

Таблица 1

| | Фенол | Метилэтил-кетон | Литературные данные для фенола | Литературные данные для метилэтил-кетона |
|---|---|---|---|---|
| Т. кип. в 0° С | 181,2 | 79,2 | 181,4—181,2 | 79,6 |
| Плотность | $1,055^{45°}$ | $0,8048^{20°}$ | $1,071^{25°}$ | $0,8054^{20°}$ |
| Показатель преломления | $1,5392^{45°}$ | $1,3796^{20°}$ | $1,540^{45°}$ | $1,3791^{20°}$ |

Для проведения анализа равновесных фаз указанной выше трехкомпонентной системы мы воспользовались методом треугольной диаграммы [2—4], успешно применяемым в аналитической практике. Состав смеси, согласно этому методу, определяется путем измерения двух физических свойств анализируемой пробы и нахождения на предварительно вычерченной треугольной диаграмме точки пересечения соответствующих линий «постоянного свойства».

В качестве измеряемых физико-химических свойств смеси нами были избраны плотность и показатель преломления.

В табл. 2 приведены плотности и показатели преломления ряда тройных смесей фенол—вода — метилэтилкетон, а на рис. 1 представлена треугольная диаграмма со шкалой концентраций и линиями постоянного показателя преломления и плотности.

Поскольку исследуемая система состоит из ограниченно растворимых компонентов, то, как это видно из рис. 1, характерной особенностью данной диаграммы является наличие в ней двух гомогенных областей.

Равновесие жидкость—жидкость. Как уже отмечалось ранее, характерной особенностью системы фенол—вода—метилэтилкетон является то, что ее компоненты обладают различной взаимной растворимостью. В то время как фенол и метилэтилкетон растворяются друг в друге, системы фенол—вода и метилэтилкетон—вода характеризуются ограниченной растворимостью.

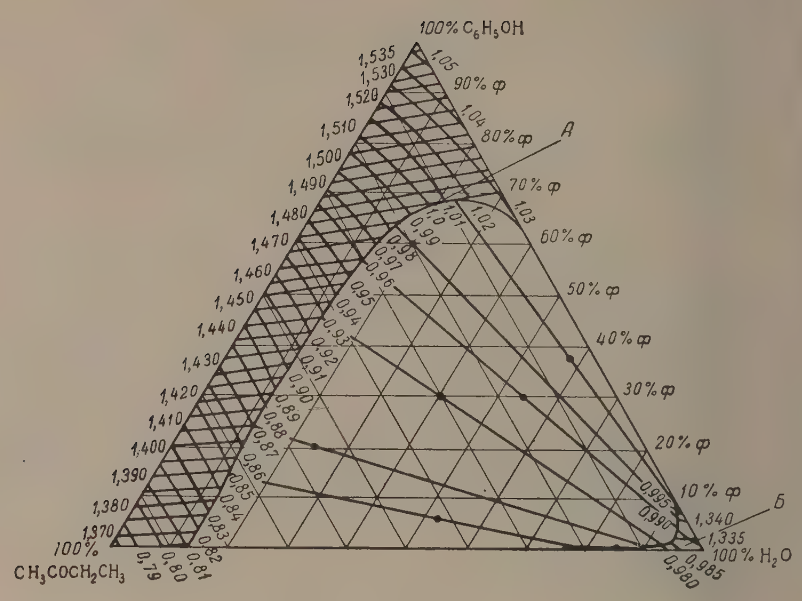



Рис. 1. Треугольная диаграмма для системы фенол — вода — метилэтилкетон

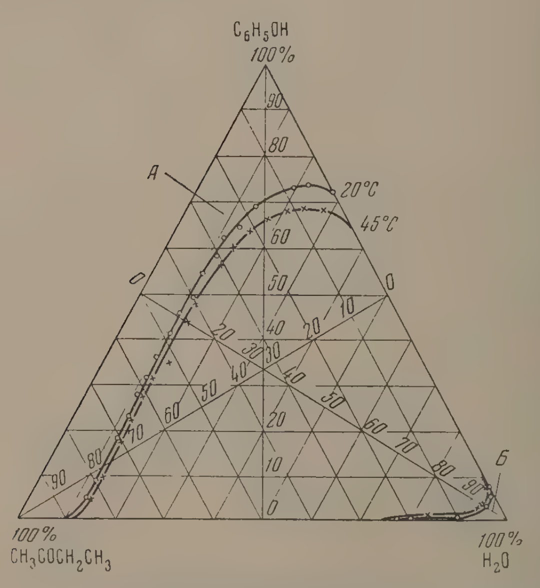



Рис. 2. Взаимная растворимость в системе фенол — вода — метилэтилкетон

Таблица 2

**Плотности и показатели преломления тройных смесей при 45° С фенол — вода — метилэтилкетон**

| Состав смеси в вес. % | | | $d^{45°}$ | $n_D^{45°}$ |
|---|---|---|---|---|
| фенола | воды | МЭК | | |
| 98 | 1 | 1 | 1,0507 | 1,5370 |
| 98 | 0 | 2 | 1,049 | 1,5368 |
| 98 | 2 | 0 | 1,0524 | 1,5350 |
| 96 | 4 | 0 | 1,0500 | 1,5312 |
| 96 | 2 | 2 | 1,0465 | 1,5313 |
| 96 | 3 | 1 | 1,0474 | 1,5300 |
| 96 | 3 | 1 | 1,0470 | 1,5290 |
| 96 | 1 | 3 | 1,0447 | 1,5310 |
| 96 | 0 | 4 | 1,0435 | 1,531 |
| 94 | 4 | 2 | 1,0432 | 1,5250 |
| 94 | 2 | 4 | 1,0403 | 1,527 |
| 94 | 6 | 0 | 1,0485 | 1,5257 |
| 94 | 0 | 6 | 1,038 | 1,5275 |
| 94 | 1 | 5 | 1,039 | 1,5270 |
| 92 | 8 | 0 | 1,0467 | 1,5210 |
| 92 | 0 | 8 | 1,0320 | 1,5240 |
| 92 | 1 | 7 | 1,0327 | 1,5212 |
| 92 | 3 | 5 | 1,0366 | 1,5203 |
| 92 | 4 | 4 | 1,0382 | 1,5228 |
| 92 | 6 | 2 | 1,0424 | 1,5212 |
| 92 | 2 | 6 | 1,0351 | 1,5237 |
| 90 | 2 | 8 | 1,0281 | 1,5120 |
| 90 | 4 | 6 | 1,0328 | 1,5190 |
| 90 | 6 | 4 | 1,0364 | 1,5183 |
| 90 | 8 | 2 | 1,0405 | 1,5175 |
| | | | 1,0407 | |
| 90 | 10 | 0 | 1,0449 | 1,5170 |
| 90 | 0 | 10 | 1,0249 | 1,5206 |
| 86 | 2 | 12 | 1,0172 | 1,5145 |
| 86 | 4 | 10 | 1,0201 | 1,5120 |
| 86 | 14 | 0 | 1,0420 | 1,5090 |
| 86 | 0 | 14 | 1,014 | 1,5135 |
| 86 | 12 | 2 | 1,0378 | 1,5085 |
| 86 | 8 | 6 | 1,0282 | 1,5110 |
| 84 | 2 | 14 | 1,0117 | 1,5100 |
| 84 | 4 | 12 | 1,0157 | 1,5083 |
| 84 | 6 | 10 | 1,0195 | 1,5070 |
| 84 | 8 | 8 | 1,0237 | 1,5070 |
| 84 | 12 | 4 | 1,0318 | 1,5043 |
| 84 | 14 | 2 | 1,0362 | 1,5030 |
| 84 | 10 | 6 | 1,0280 | 1,505 |
| 84 | 16 | 0 | 1,0403 | 1,5040 |
| 84 | 0 | 16 | 1,0067 | 1,5100 |
| 82 | 14 | 4 | 1,0302 | 1,5025 |
| 82 | 10 | 8 | 1,0213 | 1,5040 |
| 82 | 6 | 12 | 1,0129 | 1,5042 |
| 82 | 2 | 16 | 1,0060 | 1,5055 |
| 82 | 18 | 0 | 1,0390 | 1,5000 |
| 82 | 0 | 18 | 1,003 | 1,5065 |

| Состав смеси в вес. % | | | $d^{45°}$ | $n_D^{45°}$ |
|---|---|---|---|---|
| фенола | воды | МЭК | | |
| 80 | 2 | 18 | 1,0002 | 1,5014 |
| 80 | 6 | 14 | 1,0079 | 1,5010 |
| 80 | 10 | 10 | 1,0166 | 1,5000 |
| 80 | 14 | 6 | 1,0248 | 1,497 |
| 80 | 18 | 2 | 1,0332 | 1,4970 |
| 80 | 20 | 0 | 1,0370 | 1,4955 |
| 80 | 0 | 20 | 0,997 | 1,5035 |
| 75 | 20 | 5 | 1,0235 | 1,4868 |
| 75 | 15 | 10 | 1,0131 | 1,4884 |
| 75 | 10 | 15 | 1,0018 | 1,4902 |
| 75 | 5 | 20 | 0,9918 | 1,4925 |
| 75 | 25 | 0 | 1,035 | 1,486 |
| 75 | 0 | 25 | 0,982 | 1,4947 |
| 70 | 5 | 25 | 0,978 | 1,484 |
| 70 | 10 | 20 | 0,988 | 1,4823 |
| 70 | 15 | 15 | 0,9997 | 1,4805 |
| 70 | 20 | 10 | 1,0093 | 1,4785 |
| 70 | 30 | 0 | 1,0307 | 1,475 |
| 70 | 0 | 30 | 0,9675 | 1,486 |
| 65 | 5 | 30 | 0,9644 | 1,4755 |
| 65 | 10 | 25 | 0,9744 | 1,4735 |
| 65 | 15 | 20 | 0,9851 | 1,471 |
| 65 | 20 | 15 | 0,9972 | 1,472 |
| 65 | 35 | 0 | 1,029 | 1,465 |
| 65 | 0 | 35 | 0,9530 | 1,4778 |
| 60 | 3 | 37 | 0,9459 | 1,4668 |
| 60 | 6 | 34 | 0,9523 | 1,466 |
| 60 | 9 | 31 | 0,9592 | 1,4651 |
| 60 | 12 | 28 | 0,9658 | 1,4639 |
| 60 | 0 | 40 | 0,938 | 1,468 |
| 55 | 3 | 42 | 0,9323 | 1,459 |
| 55 | 6 | 39 | 0,9393 | 1,458 |
| 55 | 9 | 36 | 0,9467 | 1,4565 |
| 55 | 12 | 33 | 0,9514 | 1,4554 |
| 50 | 3 | 47 | 0,9176 | 1,4492 |
| 50 | 6 | 44 | 0,9261 | 1,4502 |
| 50 | 9 | 41 | 0,9327 | 1,449 |
| 45 | 3 | 52 | 0,9046 | 1,441 |
| 45 | 6 | 49 | 0,912 | 1,4403 |
| 45 | 9 | 46 | 0,9185 | 1,4412 |
| 40 | 3 | 57 | 0,8908 | 1,433 |
| 40 | 6 | 54 | 0,8975 | 1,432 |
| 40 | 9 | 51 | 0,9050 | 1,4320 |
| 35 | 3 | 62 | 0,8785 | 1,4265 |
| 35 | 6 | 59 | 0,8830 | 1,4246 |
| 35 | 9 | 56 | 0,8912 | 1,4243 |
| 30 | 3 | 67 | 0,8628 | 1,4160 |
| 30 | 6 | 64 | 0,8710 | 1,4155 |
| 30 | 9 | 61 | 0,9765 | 1,4153 |
| 25 | 3 | 72 | 0,8494 | 1,4084 |
| 25 | 6 | 69 | 0,8575 | 1,4080 |
| 25 | 9 | 66 | 0,8640 | 1,4066 |

Таблица 2 (*продолжение*)

| Состав смеси в вес. % | | | $d^{45°}$ | $n_D^{45°}$ | Состав смеси в вес. % | | | $d^{45°}$ | $n_D^{45°}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| фенола | воды | МЭК | | | фенола | воды | МЭК | | |
| 20 | 3 | 77 | 0,8367 | 1,3992 | 5 | 3 | 92 | 0,7982 | 1,3760 |
| 20 | 6 | 74 | 0,8449 | 1,3990 | 5 | 6 | 89 | 0,8047 | 1,3760 |
| 20 | 9 | 71 | 0,8506 | 1,3990 | 5 | 9 | 86 | 0,8142 | 1,3755 |
| 15 | 3 | 82 | 0,8234 | 1,3915 | 5 | 12 | 83 | 0,8215 | 1,3755 |
| 15 | 6 | 79 | 0,8297 | 1,3908 | 6,78 | 92,3 | 0,92 | 0,9940 | 1,3420 |
| 15 | 9 | 76 | 0,8390 | 1,3892 | 3,0 | 96,15 | 0,85 | 0,9910 | 1,3360 |
| | | | | | 3,0 | 95,07 | 1,93 | 0,9900 | 1,3370 |
| 10 | 3 | 87 | 0,8104 | 1,3825 | 2,0 | 96,6 | 1,40 | 0,9870 | 1,3345 |
| 10 | 6 | 84 | 0,8188 | 1,3830 | 2,0 | 95,0 | 3,0 | 0,9869 | 1,3343 |
| 10 | 9 | 81 | 0,8263 | 1,3830 | 0,5 | 92,5 | 7,0 | 0,9795 | 1,3340 |
| 10 | 12 | 78 | 0,8346 | 1,384 | | | | | |

Таблица 3

**Граничная кривая при 20° С**

| Исходная бинарная смесь в вес. % | | Полученная тройная смесь в граммах | | | Тройная смесь в вес. % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| фенола | метилэтилкетона | Добавлено $H_2O$ до помутнения в граммах | Фенол в граммах | Метилэтилкетон в граммах | воды | фенола | метилэтилкетона |
| | | | Область *А* | | | | |
| 95,0 | 5,0 | 3,6094 | 12,0073 | 0,6642 | 22,2 | 73,7 | 4,1 |
| 89,5 | 10,5 | 3,4100 | 13,3622 | 1,5606 | 18,6 | 72,9 | 8,5 |
| 85,0 | 15,0 | 4,0292 | 16,9151 | 2,9926 | 16,8 | 70,7 | 12,5 |
| 80,0 | 20,0 | 2,7548 | 13,4962 | 3,3893 | 14,0 | 68,7 | 17,3 |
| 75,0 | 25,0 | 3,6112 | 17,8483 | 6,0408 | 13,1 | 64,9 | 22,0 |
| 70,0 | 30,0 | 2,3730 | 12,7161 | 5,4577 | 11,5 | 61,9 | 26,6 |
| 60,0 | 40,0 | 1,2960 | 6,7643 | 4,5095 | 10,3 | 53,8 | 35,9 |
| 65,0 | 35,0 | 1,9352 | 9,8038 | 5,2790 | 11,4 | 57,6 | 31,0 |
| 55,0 | 45,0 | 2,0350 | 9,3312 | 7,6346 | 10,7 | 49,1 | 40,2 |
| 45,0 | 55,0 | 2,2954 | 8,9450 | 10,9328 | 10,2 | 40,3 | 48,5 |
| 35,0 | 65,0 | 1,6567 | 4,9858 | 9,2570 | 10,4 | 31,4 | 58,2 |
| 50,0 | 50,0 | 1,5576 | 6,7688 | 6,7688 | 10,3 | 44,85 | 44,8 |
| 40,0 | 60,0 | 0,8772 | 3,0884 | 4,6817 | 10,2 | 35,7 | 54,1 |
| 25,0 | 75,0 | 3,0533 | 6,2721 | 18,8167 | 10,8 | 22,3 | 66,9 |
| 30,0 | 70,0 | 1,0369 | 2,7065 | 6,3219 | 10,3 | 26,9 | 62,8 |
| 20,0 | 80,0 | 1,0968 | 1,7964 | 7,1881 | 10,9 | 17,8 | 71,3 |
| 15,0 | 85,0 | 3,3227 | 3,4300 | 19,4366 | 12,7 | 13,1 | 74,2 |
| 10,0 | 90,0 | 2,1936 | 1,6823 | 15,1407 | 11,5 | 8,9 | 79,6 |
| 5,0 | 95,0 | 3,2422 | 1,2422 | 23,6018 | 12,0 | 4,4 | 83,6 |

| Исходная бинарная смесь в вес. % | | Полученная тройная смесь в граммах | | | Тройная смесь в вес. % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| фенола | воды | Добавлено метилэтилкетона до помутнения в граммах | Фенол в граммах | Вода в граммах | метилэтилкетона | фенола | воды |
| | | | Область *Б* | | | | |
| 3 | 97 | 1,0862 | 1,1735 | 37,5028 | 2,7 | 3,0 | 94,3 |
| 7 | 93 | 0,4264 | 2,1686 | 28,8429 | 1,4 | 6,9 | 91,7 |

Для того чтобы получить полное представление о равновесии жидкость — жидкость в указанной выше тройной системе, необходимо было определить область расслаивания, а затем и составы сопряженных фаз.

Для изображения данных по взаимной растворимости обычно пользуются треугольной диаграммой со шкалой концентраций, на которой:

а) вычерчивается граничная кривая («бинодаль»), отделяющая гетерогенную и гомогенную области;

б) через гетерогенную область проводится ряд прямых («нод»), пересекающих граничную кривую и позволяющих оценить состав сопряженных фаз.

Для вычерчивания бинодальных кривых нами был применен метод «помутнения», подробно описанный в литературе [4—7].

Сущность метода состоит в титровании при определенной температуре гомогенных бинарных смесей известного состава третьим компонентом до помутнения. В данном случае готовился ряд смесей фенол — метилэтилкетон известного состава; каждая смесь в пробирке, снабженной винтообразной

Таблица 4

**Граничная кривая при 45° C**

| Исходная бинарная смесь в вес. % | | Полученная тройная смесь в граммах | | | Тройная смесь в вес. % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| фенола | метилэтилкетона | Добавлено $H_2O$ до помутнения в граммах | Фенол в граммах | Метилэтилкетон в граммах | воды | фенола | метилэтилкетона |
| **Область *А*** | | | | | | | |
| 95,0 | 5,0 | 4,8059 | 12,0073 | 0,6642 | 27,5 | 68,7 | 3,80 |
| 89,5 | 10,5 | 4,5100 | 13,3622 | 1,5606 | 23,2 | 68,7 | 8,00 |
| 85,0 | 15,0 | 5,0464 | 16,9151 | 2,9926 | 20,2 | 67,8 | 12,00 |
| 80,0 | 20,0 | 3,4607 | 13,4962 | 3,3893 | 17,0 | 66,3 | 16,70 |
| 75,0 | 25,0 | 4,3893 | 17,8483 | 6,0408 | 15,5 | 63,1 | 21,40 |
| 70,0 | 30,0 | 2,9912 | 12,7161 | 5,4577 | 14,1 | 60,1 | 25,8 |
| 60,0 | 40,0 | 1,6200 | 6,7643 | 4,5095 | 12,6 | 52,4 | 35,0 |
| 50,0 | 50,0 | 1,9144 | 6,7688 | 6,7688 | 12,4 | 43,8 | 43,8 |
| 40,0 | 60,0 | 1,1962 | 3,0884 | 4,6817 | 13,34 | 34,44 | 52,22 |
| 65,0 | 35,0 | 2,3143 | 9,8038 | 5,2790 | 13,3 | 56,35 | 30,35 |
| 55,0 | 45,0 | 2,4539 | 9,3312 | 7,6346 | 12,64 | 48,05 | 39,31 |
| 45,0 | 55,0 | 2,6547 | 8,9450 | 10,9328 | 11,8 | 39,7 | 48,5 |
| 35,0 | 65,0 | 1,9162 | 4,9858 | 9,2570 | 11,86 | 30,86 | 57,28 |
| 30,0 | 70,0 | 1,1965 | 2,7065 | 6,3219 | 11,7 | 26,50 | 61,80 |
| 25,0 | 75,0 | 3,4723 | 6,2721 | 18,8167 | 12,26 | 21,96 | 65,88 |
| 20,0 | 80,0 | 1,2563 | 1,7964 | 7,1881 | 12,3 | 17,5 | 70,2 |
| 15,0 | 85,0 | 2,9335 | 3,4300 | 19,4366 | 11,4 | 13,3 | 75,3 |
| 10,0 | 90,0 | 2,5724 | 1,6823 | 15,1407 | 13,3 | 8,7 | 78,0 |
| 5,0 | 95,0 | 3,7118 | 1,2422 | 23,6018 | 13,0 | 4,35 | 82,65 |

| Исходная бинарная смесь в вес. % | | Полученная тройная смесь в граммах | | | Тройная смесь в вес. % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| фенола | воды | Добавлено метилэтилкетона до помутнения в граммах | Фенол в граммах | Вода в граммах | метилэтилкетона | фенола | воды |
| **Область *Б*** | | | | | | | |
| 3 | 97 | 1,1264 | 1,1735 | 37,5028 | 2,8 | 3,0 | 94,2 |
| 7 | 93 | 0,4988 | 2,1686 | 28,8429 | 1,6 | 6,9 | 91,5 |

мешалкой и помещенной в специальную рубашку, присоединенную к ультратермостату, титровалась до помутнения из микробюретки третьим компонентом — водой. Титрование проводилось несколько раз, пока повторные определения не давали совпадающих результатов. Граничные кривые вычерчивались путем нанесения концентраций насыщенных растворов, образовавшихся в результате титрования третьим компонентом, на треугольную диаграмму.

На эту же диаграмму (по граничной кривой) наносились показатели преломления насыщенных растворов. Определение состава сопряженных фаз проводилось двумя методами.

Первый метод [8, 9] состоял в том, что гетерогенная смесь известного состава после энергичного взбалтывания и термостатирования в делитель-

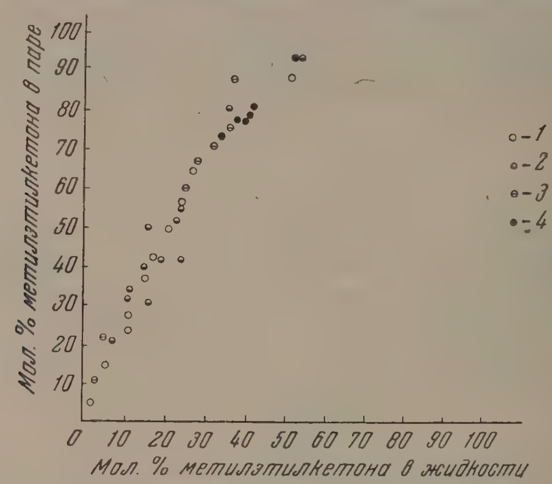



Рис. 3. Распределение летучего компонента (метилэтилкетона) в равновесных фазах. *1*—1% $H_2O$; *2*— 2% $H_2O$; *3*—3% $H_2O$; *4*—4% $H_2O$ в жидкости

ной воронке, снабженной водяной рубашкой, разделялась на два равновесных при данной температуре слоя. Затем измерялись показатели преломления обоих слоев, и интерполированием определялись точки пересечения «ноды» с граничными кривыми, которые и указывали на состав сопряженных фаз.

Второй метод [10] основан на использовании так называемого «правила рычага». Это правило применительно к трехкомпонентной расслаивающейся системе может быть сформулировано следующим образом: массы двух сосуществующих фаз обратно пропорциональны длинам отрезков «ноды», проведенным от точки, указывающей на первоначальный общий состав смеси, до пересечения «ноды» с бинодальной кривой.

В табл. 3—5 и на рис. 1,2 приведены результаты определения областей расслаивания системы фенол—вода—метилэтилкетон при 20 и 45° и составы шести сопряженных фаз. Из рисунков также видно, что эта система характеризуется двумя гомогенными областями *А* и *Б*.

Равновесие жидкость — пар. Определение равновесных составов жидкости и пара проводилось в приборе с термосифонной циркуляцией парожидкостной смеси по контуру [11, 12]. Конструкция прибора и методика работы на нем были нами описаны ранее [1, 13]. Опыты проводились при атмосферном давлении. Анализ равновесных фаз проводился путем определения плотности и показателя преломления отобранных проб и нахождения соответствующего состава смеси на треугольной диаграмме.

Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 6.

Таблица 5

**Составы сопряженных фаз в системе фенол—вода—метилэтилкетон**

| Исходная смесь в вес. % | | | Верхний слой | | Нижний слой | | Состав сосуществующих фаз в вес. % | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | Верхний слой | | | Нижний слой | | |
| фенола | метилэтил-кетона | воды | $d^{45°}$ | $n_D^{45°}$ | $d^{45°}$ | $n_D^{45°}$ | фенола | метилэтил-кетона | воды | фенола | метилэтил-кетона | воды |
| 60 | 20 | 20 | 0,9847 | 1,4685 | — | 1,3410 | 63,7 | 20,8 | 15,5 | 6,5 | 92,0 | 1,5 |
| 38 | 4 | 58 | 1,014 | 1,4740 | 0,998 | 1,3460 | 68,8 | 22,8 | 8,4 | 9,2 | 0,6 | 90,2 |
| 80 | 30 | 40 | 0,9280 | 1,4390 | 0,980 | 1,3340 | 45,3 | 42,7 | 12,0 | 1,2 | 6,3 | 92,5 |
| 30 | 16 | 54 | 0,959 | 1,5590 | 0,990 | 1,3380 | 56,5 | 30,2 | 13,3 | 4,5 | 2,2 | 93,3 |
| 20 | 56 | 24 | 0,868 | 1,404 | 0,975 | 1,3340 | 23,8 | 64,2 | 12,0 | 1,0 | 6,5 | 92,5 |
| 6 | 42 | 52 | 0,847 | 1,388 | 1,967 | 1,334 | 14,2 | 73,5 | 12,3 | 0,5 | 20,2 | 79,3 |

Таблица 6

**Равновесие жидкость — пар**

| °C | Жидкость в вес. % | | | Пар в вес. % | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | воды | фенола | метилэтил-кетона | воды | фенола | метилэтил-кетона |
| 163,5 | 1,0 | 88.0 | 11,0 | 2,1 | 74,0 | 23,9 |
| 158,5 | 1,0 | 84,0 | 15,0 | 3,0 | 59,5 | 37,5 |
| 163,0 | 1,0 | 94,0 | 5,0 | 6,0 | 79,0 | 15,0 |
| 158,0 | 1,0 | 87,8 | 11,2 | 5,2 | 67,0 | 27,8 |
| 148,5 | 1,0 | 78,2 | 20,8 | 3,2 | 46,8 | 50,0 |
| 162,5 | 1,0 | 97,4 | 1,6 | 12,1 | 82,6 | 5,3 |
| 148,1 | 1,0 | 81,8 | 17,2 | 7,8 | 49,7 | 42,5 |
| 145,5 | 0,4 | 78,5 | 21,1 | 5,2 | 43,5 | 51,3 |
| 142,5 | 0,5 | 72,8 | 26,7 | 4,8 | 32,5 | 62,7 |
| 105,5 | 1,1 | 45,0 | 53,9 | 3,0 | 3,0 | 94,0 |
| 118,5 | 1,2 | 47,4 | 51,4 | 2,8 | 8,0 | 89,2 |
| 151,5 | 1,2 | 83,5 | 15,3 | 3,0 | 57,5 | 38,5 |
| 146,8 | 1,3 | 74,5 | 24,2 | 5,3 | 37,5 | 57,2 |
| 133,8 | 1,3 | 71,5 | 27,2 | 8,3 | 26,0 | 65,7 |
| 125,5 | 1,7 | 64,3 | 34,0 | 5,3 | 13,8 | 80,9 |
| 153,5 | 1,7 | 79,8 | 18,5 | 6,8 | 51,2 | 42,0 |
| 158,0 | 1,8 | 81,9 | 16,3 | 4,8 | 64,0 | 31,2 |
| 151,5 | 1,9 | 86,7 | 11,4 | 7,0 | 58,9 | 34,1 |
| 160,0 | 2,0 | 88,2 | 19,8 | 6,0 | 69,0 | 25,0 |
| 153,3 | 2,0 | 73,8 | 24,2 | 4,2 | 53,8 | 42,0 |
| 92,5 | 2,0 | 32,4 | 65,6 | 5,0 | 3,8 | 91,2 |
| 155,5 | 2,0 | 91,0 | 7,0 | 11,8 | 67,5 | 20,7 |
| 139,5 | 2,0 | 75,3 | 22,7 | 9,8 | 35,5 | 54,7 |
| 152,8 | 2,0 | 86,8 | 11,2 | 9,0 | 59,3 | 31,7 |
| 148,5 | 2,0 | 82,0 | 16,0 | 9,3 | 40,4 | 50,3 |
| 142,7 | 2,0 | 75,2 | 22,8 | 8,8 | 39,3 | 51,9 |
| 154,5 | 2,3 | 79,8 | 17,9 | 6,0 | 55,5 | 38,5 |
| 127,8 | 3,0 | 64,8 | 32,2 | 9,0 | 19,8 | 71,2 |
| 118,3 | 3,0 | 61,2 | 35,8 | 10,0 | 13,5 | 76,5 |
| 118,0 | 3,0 | 60,0 | 37,0 | 10,0 | 11,2 | 78,8 |
| 161,5 | 3,0 | 94,0 | 3,0 | 8,0 | 80,1 | 11,9 |
| 158,6 | 3,0 | 92,0 | 5,0 | 7,2 | 71,3 | 21,5 |
| 137,1 | 3,0 | 71,8 | 25,2 | 10,3 | 29,7 | 60,0 |
| 130,5 | 3,0 | 68,8 | 28,2 | 10,5 | 22,3 | 67,2 |
| 112,5 | 4,0 | 58,0 | 38,0 | 10,8 | 11,0 | 78,2 |
| 115,5 | 4,0 | 55,0 | 41,0 | 9,3 | 11,8 | 78,9 |
| 122,7 | 4,0 | 62,5 | 33,5 | 12,0 | 14,5 | 73,5 |
| 116,0 | 4,0 | 56,0 | 40,0 | 12,0 | 10,4 | 77,6 |
| 104,6 | 4,0 | 54,3 | 41,7 | 12,6 | 6‘4 | 81,0 |
| 103,7 | 4,0 | 51,5 | 44,5 | 12,8 | 5,2 | 82,0 |

Из этих данных и приведенного на рис. 3 распределения наиболее летучего компонента следует, что увеличение содержания воды в равновесной жидкой фазе от 1 до 4% (весовых) (что примерно соответствует увеличению содержания воды в равновесном паре от 3 до 12%) практически не влияет на распределение наиболее летучего компонента (метилэтилкетона) в жидкой и парообразной фазах.

## ВЫВОДЫ

1. Измерены показатели преломления и плотности тройной системы фенол — вода — метилэтилкетон.

2. Изучена взаимная растворимость тройной системы при 45 и 20°С, и найдены составы ряда сопряженных фаз.

3. Исследовано равновесие жидкость—пар в тройной системе при атмосферном давлении. Установлено, что изменение содержания воды в системе не отражается на распределении летучего компонента в жидкости и паре.

Поступила
19.IV.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Щербак, С. Ш. Бык, Журн. физ. химии, 30, 56, 1956.
2. J. Griswold, J. P. Dinwiche, Ind. Eng. Chem., An. Ed., 14, 299, 1942.
3. D. Conrad, M. Flint, Anal. Chem., 24, 863, 1952.
4. H. H. Amer, R. R. Paxton, Anal. Chem., 25, 1204, 1953.
5. Т. К. Скрипач, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 20, 583, 1946.
6. J. H. Walton, J. D. Jenkins, Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 2555, 1923.
7. E. R Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 3237, 1931.
8. R. R. White, Trans. Inst. Chem., 23, 76, 1945.
9. J. F. McCants, Ind. Eng. Chem., 45, 454, 1953.
10. D. F. Othmer, P. E. Tobias, Ind. Eng. Chem., 34, 690, 1942.
11. D. T. Gillespie, Ind. Eng. Chem., Am. Ed., 18, 575, 1946.
12. В. А. Киреев, Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени, Журн. физ. химии, 26, 352, 1952.
13. Л. И. Щербак, С. Ш. Бык, М. Э. Аэров, Журн. прикл. химии, 28, 1120, 1955.

# ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДИРОВАННЫХ ХРОМА, НИКЕЛЯ И ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

*И. Б. Рабинович и В. И. Веселовский**

Ряд важных анодных процессов (электролитическое выделение кислорода, пассивация и коррозия металлов, анодное окисление ионов и молекул) связан с образованием на поверхности электродов окисей и перекисей металлов полупроводникового характера, обладающих светочувствительностью. Ввиду этого исследование фотоэлектрохимических параметров оксидированных металлов помогает изучению механизма указанных реакций.

В работах одного из авторов с сотрудниками были даны теоретические и экспериментальные основы фотоэлектрохимических исследований систем типа Me/MeO/раствор и изучены электроды: золотой [1], платиновый [2] и свинцовый [3] в кислой среде и серебряный [4], свинцовый [3], железный [5] и цинковый [6] в щелочной среде.

Была установлена высокая фотогальваническая активность систем упомянутого типа; предложен сенсибилизационный механизм гетерогенных фотоэлектрохимических процессов в этих системах; найден ряд закономерностей действия излучения на перечисленные выше окиснометаллические электроды.

В настоящей работе изучено действие излучения оптических частот на оксидированные хром, никель и хромоникелевую сталь в щелочном растворе. Эти металлы выбраны ввиду их прикладного значения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Собранная нами установка схематически изображена на рис. 1*.

Исследуемый электрод в паре с платиновым катодом включался в анодную цепь лампы (6Ж7) поляризатора. Путем изменения обратной э. д. с., подаваемой на сетку лампы (запирающей ее), мы имели возможность изменять ток поляризации от 0 до 3 mA. Этот ток измерялся при помощи микроамперметра с ценой деления $1 \cdot 10^{-7}$ А и многошкального миллиамперметра.

Потенциалы исследуемых электродов измерялись относительно вспомогательного сурьмяного электрода. Потенциал последнего и его стабильность во времени определялись по каломельному электроду (в другом сосуде с тем же раствором). Катодный вольтметр был собран по схеме А. А. Рябова, Д. А. Вяхирева и И. Б. Рабиновича [7], но было значительно увеличено входное сопротивление.

В качестве источника света использовалась ртутно-кварцевая лампа высокого давления ПРК-2. Свет фокусировался на электрод при помощи кварцевого конденсора. Детали установки видны из рис. 1.

В качестве исходных материалов для исследованных электродов были использованы гальванически хромированная латунная фольга, химически чистый никель в виде фольги и сталь, содержавшая 10% Ni и 13% Cr, в виде тонкой ленты. Электролитом во всех случаях был 0,1 *N* раствор NaOH.

Для оксидирования электроды (пластинки 50×5 мм) в кварцевой трубке помещались в нагретую до 550° С тигельную печь, которая через 10 мин. после этого выключалась (препараты остывали вместе с печью). Температура в печи регулировалась при помощи терморегулятора и измерялась термопарой с точностью ±5°С. В печь был до-

---

* В работе принимали участие Г. С. Смирнова, Г. Н. Зубкова и Р. Г. Костина.

ступ воздуха всегда через одно и то же отверстие. Окисленные пластинки сохраняли блестящий вид и имели цвета побежалости. Поверхность части электрода, погружаемой при экспериментах в раствор, составляла 1—2 см². Освещалась половина этой площади (одна сторона пластинки).

Основные эксперименты представляли собой снятие поляризационных кривых оксидированного и неоксидированного электродов в условиях облучения и отсутствия его. Сопоставив соответствующие темновые и световые поляризационные кривые, мы вычислили значения фотогальванического тока $\Delta I$ (разности между плотностями поляризующего тока $I_c$ и $I_т$, соответственно облучаемого и необлучаемого электродов,

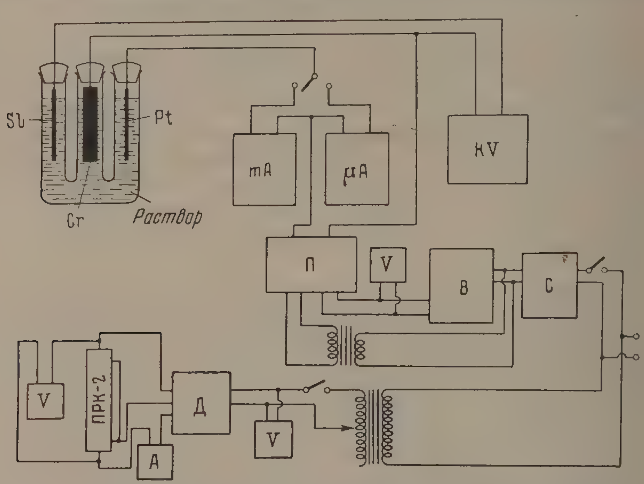



**Рис. 1. Схема установки для фотогальванических измерений: KV — катодный вольметр, П — поляризатор, В — выпрямитель, С — стабилизатор, Д — дроссель.**

относящимися к одному и тому же потенциалу) и фотогальванической разности потенциалов $\Delta V$ (разности потенциалов неосвещаемого и освещаемого электродов, соответствующих одной и той же плотности поляризующего тока). $\Delta V$ мы также определяли непосредственно — путем измерения падения потенциала электрода в результате включения облучения при поддержании поляризующего тока неизменным. Значения фотогальванической разности потенциалов, полученные таким путем и вычисленные, как было описано выше, совпадали удовлетворительно.

Кроме указанных опытов, мы также сняли ряд кривых заряжения и измерили скорость и спектральную чувствительность фотогальванического эффекта.

Экспериментальные данные и вычисленные по ним значения $\Delta I$ и $\Delta V$ приведены на рис. 2—8. Потенциалы всюду даны относительно нормального водородного электрода. Они измерялись с точностью 2 mV. Сила тока всюду дана в расчете на 1 см² поверхности электрода. Поверхность определялась при помощи измерительного микроскопа. Ошибка измерения ее увеличивала ошибку данных о плотности тока до нескольких процентов.

Опыты проводились при комнатной температуре (15—18° С).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Система с окиснохромовым электродом

Кривая анодной поляризации оксидированного хрома имеет обычный вид, характерный для поляризационных кривых. Начальный, сравнительно пологий участок с последующей почти горизонтальной площадкой

южно отнести за счет удаления ранее адсорбированных газов, главным образом водорода, так как мы работали с гальванически отложенным хромом, и кратковременный нагрев мог быть недостаточным для полного устранения результата насыщения водородом. Эта часть кривой небольшая и заканчивается уже при значении поляризующего тока около .00 μA.

Следующий, очень крутой участок поляризационной кривой описывает сравнительно резкий подъем потенциала электрода примерно от 0,2 до

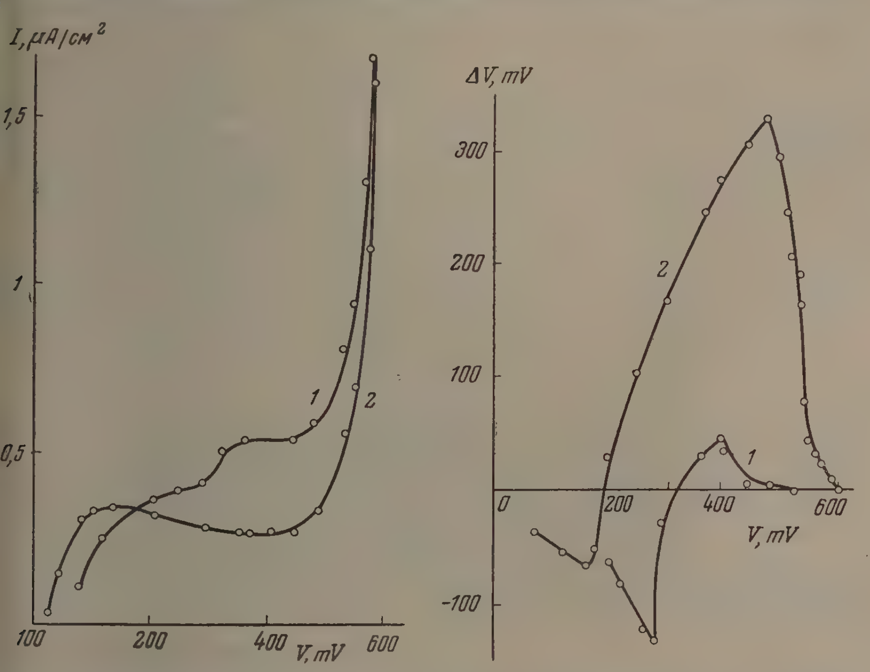



Рис. 2. Кривые *1* — светового и *2* — темнового поляризующего тока оксидированного хромового электрода

Рис. 3. Кривые фотогальванической разности потенциалов: *1* — неоксидированного и *2* — термически оксидированного хромовых электродов

),45 V. Здесь, кроме побочных процессов, имеет место зарядка двойного слоя. Поскольку речь идет об анодной поляризации в щелочном растворе, можно считать, что эта зарядка связана с адсорбцией гидроксильных ионов. Потенциалопределяющим комплексом в этой области будет $Cr^{n+}\cdot$ $\cdot Cr_2O_3\cdot nOH^-$, аналогично тому, что, по данным одного из авторов [4, 5], имеет место в щелочных растворах на окисносеребряном и окисноцинковом электродах. Далее, полóгая часть поляризационной кривой представляет собой кривую перенапряжения кислорода, имеющую обычный экспоненциальный вид.

Кривые темнового и светового поляризующих токов (рис. 2) оксидированного электрода показывают, что после некоторого обратного фотоэффекта система проявляет большой нормальный фотогальванический эффект.

Кривая $\Delta V$ (рис. 3, кривая *2*) характеризует зависимость эффекта от потенциала электрода. Нормальный фотоэффект появляется при потенциале около 0,180 V и быстро увеличивается, пока потенциал не достигает 0,460 V, затем спадает. Максимальное значение $\Delta I$ составляет 3 μA/см², а наибольшее значение $\Delta V$ есть 0,325 V. Кривая $\Delta V — f(V)$, снятая не-

посредственно, показывает, что значительные величины фотогальванического эффекта имеют место до потенциала 0,5 V, т. е. до области выделения кислорода.

Таким образом наибольшие значения эффекта и его быстрый рост приходятся на область потенциалов, где идет образование молекулярного слоя описанного выше потенциалопределяющего комплекса. Экспериментально обнаруживаемое спадание фотогальванического эффекта при потенциалах электрода выше 0,5 V следует считать результатом огромного возрастания поляризационной емкости электрода в этой области, так что здесь нет прекращения эффекта по существу.

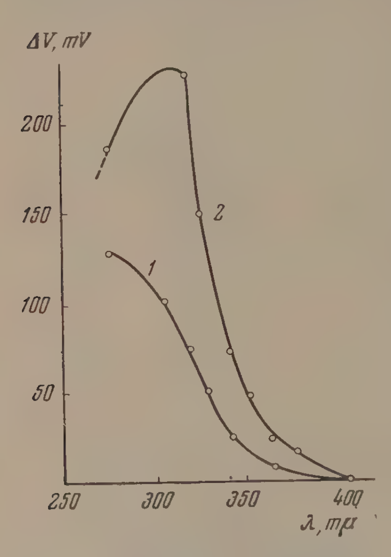



Рис. 4. Спектральная чувствительность фотогальванического эффекта оксидированных *1* — хрома и *2* — никеля

Из кривой $V = f(\tau)$, где $\tau$ — время освещения, можно вычислить фотоэлектрохимическую емкость электрода по уравнению $C = I/\frac{\Delta V}{\Delta \tau}$, где $I = \Delta I$, а $\Delta V/\Delta\tau$ определяется графически. Подсчитанная таким образом емкость для участка кривой, где имеет место резкое, почти прямолинейное падение потенциала, составляет около 500 μF/см². Такое большое значение емкости характерно для электрохимических процессов и свидетельствует о том, что исследованный эффект имеет электрохимический, а не физический характер.

Фотогальванический эффект на хроме является обратимым — после выключения света потенциал электрода возвращается к его соответствующему темновому значению.

Это согласуется с предположением, что фотогальванически активным является потенциалопределяющий комплекс.

То, что фотогальванический эффект на хроме весьма значителен и, особенно, то, что он гораздо больше на предварительно оксидированном металле, чем на неоксидированном ($\Delta I$ в 25 раз больше, а $\Delta V$ в 6,5 раза) указывает, что веществом, поглощающим излучение, является не монослой фотогальванически активного комплекса, а $Cr_2O_3$, находящийся на хроме в количестве многих слоев. В связи с этим находится и заключение, что на не оксидировавшемся специально хроме тоже имеется слой (пленка) окиси хрома (сравнительно с оксидировавшимся — небольшой толщины). Это согласуется с сравнительно хорошей коррозионной устойчивостью хрома и поэтому является подтверждением известного объяснения этой устойчивости.

Таким образом следует считать, что механизм фотогальванического эффекта на хроме имеет сенсибилизационный характер и заключается в следующем. Фотоэлектрохимическое выделение кислорода на хромовом электроде идет за счет распада потенциалопределяющего комплекса. Квант света поглощается объемом окиси хрома, что возбуждает электрон — переводит его на уровень фотопроводимости. Под влиянием поляризации происходит переход фотоэлектрона и электронного дефекта соответственно к поверхностям раздела металл/полупроводник и полупроводник/раствор, что вызывает электрохимическую реакцию — выделение кислорода. Это можно выразить следующими схемами фотоэлектрохимической реакции:

$$Cr^{+}.Cr_2O_3(\overline{O}) + h\nu \rightarrow Cr^{+}.\overset{e}{Cr_2O_3^{+}}(\overline{O}) \rightarrow Cr.Cr_2O_3 + {}^1/_2O_2.$$

Cr $Cr_2O_3$ раствор

$OH^-$ ... $+ h\nu \rightarrow$ ... $\rightarrow$ ... $\rightarrow$ ... $OH^- \rightarrow + \frac{1}{2} O_2$

Исходное состояние — Результат поглощения света — Результат фотогальванического акта — Конечное состояние

Схема электрохимический реакции

При фиксированном значении поляризующего тока фотоэлектрохимический процесс перехода электрона из зоны реакции в металл сопровождается снижением потенциала электрода в соответствии с его электрохимической емкостью. Для сохранения постоянным значения потенциала системы в течение фотоэлектрохимического процесса необходимо увеличивать внешний поляризующий ток сравнительно с его значением в темноте.

Количество фотоэлектрохимически распадающегося комплекса определяет величину фотоэлектрохимического тока

$$\Delta I = I_{с} - I_{т}.$$

Как видно из кривой спектральной чувствительности (рис. 4, кривая *2*), фотогальванический эффект на оксидированном хроме имеет максимум при длине волны около 310 mμ и полностью спадает при 400 mμ. Такое преимущественное действие ультрафиолетового излучения можно объяснить высокой энергией его квантов или спецификой спектра поглощения окиси хрома. Вероятно, влияют оба фактора, но наличие максимума, повидимому, свидетельствует о том, что вторая причина более эффективна. Причины обратного фотоэффекта в начале поляризации электрода нами не исследовались.

## Система с окисноникелевым электродом

Как видно из кривых рис. 5 и 6, никель, как оксидированный термическим путем, так и специально не подвергавшийся оксидированию, проявляет в щелочном растворе высокую фотогальваническую активность, однако активность системы с оксидированным никелем значительно выше.

Так, если для нее максимальное значение фотогальванического тока составляет около 0,6 μA/cm² (рис. 5), а эффект наблюдается в области потенциалов электрода от 0,100 до 0,645 V (рис. 6), то в случае неоксидированного металла $\Delta I \approx 0{,}06$ μA/cm², а обнаруживаемая фотогальванически активная область потенциалов лежит между 0,170 и 0,520 V; максимальное значение $\Delta V$ для оксидированного —58 mV. Это означает, что фотогальваническая активность системы связана именно с наличием слоя окиси на поверхности металла. (На гальванически окисленном никеле фотогальванический эффект несколько меньше, чем на окисленном термическим путем.)

Поляризационные кривые имеют обычный характерный вид. Начальный большой крутой участок их описывает изменение потенциала электрода, связанное с образованием и заряжением двойного электрического слоя. К соответствующему интервалу потенциалов, доходящему до значений 0,50—0,55 V, относится вся (неоксидированный никель) или бо́льшая часть

(оксидированный электрод) измеряемой области фотогальванического эффекта. Здесь фотоэффект ($\Delta I$ и $\Delta V$) растет с ростом потенциала. Однако характер этой зависимости очень близок к характеру зависимости потенциала освещаемого электрода от количества протекшего электричества, особенно при значениях до 0,3 V. Ясно, что рост эффекта происходит не только с накоплением фотогальванически активного вещества, но и с увеличением силы электрического поля, в данном случае выражающейся значением потенциала электрода.

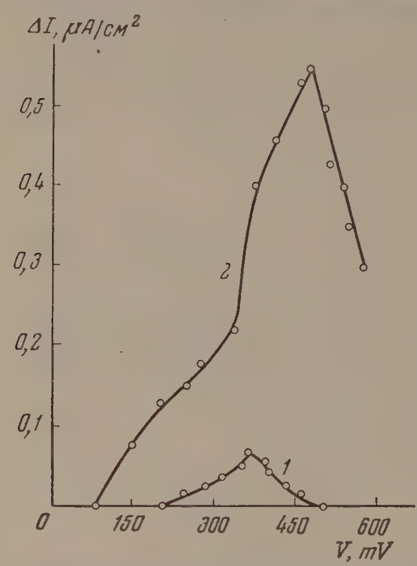



Рис. 5. Кривые фотогальванического тока: *1* — неоксидированного и *2* — термически оксидированного никелевых электродов

Следует считать, что фотогальванически активным в области потенциалов до 0,5 V является накапливающийся в количестве до монослоя потенциалопределяющий комплекс $(Ni \cdot NiO)^{n+} \cdot nOH^-$. В согласии с этим находится то, что фотогальванический эффект на никеле является обратимым — после выключения света потенциал электрода возвращается к его соответствующему темновому значению.

Как поляризационная кривая, так и кривая заряжения оксидированного никеля имеют небольшую площадку с малым наклоном к оси абсцисс, лежащую непосредственно перед областью перенапряжения кислорода (около 0,55 V). Она обусловлена окислением поверхности металла выделяющимся кислородом. Если поверхность уже была окисленной, то образуется более высокий окисел, который, видимо, определяет потенциал и также проявляет фотогальваническую активность. В данном случае следует предположить адсорбцию и поляризацию кислорода на NiO в количестве монослоя [образование комплекса $Ni^+ \cdot NiO \cdot (O^-)$].

Рис. 6. Кривые фотогальванической разности потенциалов: *1* — неоксидированного и *2* — термически оксидированного никелевых электродов

Уменьшение эффекта на оксидированном никеле выше потенциала электрода 0,645 V можно объяснить огромным возрастанием электрохимической емкости системы в области перенапряжения кислорода. Однако остается непонятным прекращение фотогальванического эффекта на неоксидированном никеле уже при потенциале 0,530 V до области перенапряжения кислорода.

То, что фотогальванический эффект на никеле значителен и что он много больше для предварительно оксидированного металла, чем неоксидированного, означает, что, как и в случае хромового электрода, веществом, поглощающим излучение, является не монослой фотогальванически ак-

ивного комплекса, а окись, находящаяся на металле в количестве многих лоев. Так что механизм фотогальванического эффекта на никеле имеет енсибилизационный характер. Фотоэлектрохимическую реакцию можно ыразить следующими схемами:

$$1.\ Ni^{n+}\cdot NiO\cdot nOH^- + h\nu \rightarrow Ni^{n+}\cdot \overset{e\,+}{NiO}\cdot nOH^- \rightarrow Ni^{(n-1)+}\cdot NiO\cdot (n-1)\,OH^- + {}^1/_2O_2.$$

$$2.\ Ni^{+}\cdot NiO\cdot (O^-) + h\nu \rightarrow Ni^{+}\cdot \overset{e\,+}{NiO}\cdot (O^-)\,Ni\cdot NiO + {}^1/_2O_2.$$

Фотогальванический эффект на оксидированном никеле является сравнительно медленным. Емкость электрода, вычисленная по прямолинейному участку кривой скорости процесса, как было описано выше, составляет 500 $\mu F/см^2$. Эта величина, как и з случае окиснохромового электрода, означает, что эффект имеет электрохимический характер, а не чисто физический.

Кривая спектральной чувствительности (рис. 4, *1*) показывает, что фотогальваническая активность никеля относится к ультрафиолетовой области излучения. Отсутствие данных о спектре поглощения окиси никеля не дает возможности однозначно определить главный фактор, обуславливающий спектральную чувствительность эффекта.

Рис. 7. Кривые *1* — темнового и *2* — светового поляризующего тока оксидированной хромоникелевой стали

Ориентировочные расчеты показали, что «квантовый выход» фотоэлектрохимического процесса как на окиснохромовом, так и на окисноникелевом электроде мал — на хроме около 1%, а на никеле несколько десятых процента.

Как видно из кривых рис. 7 и 8, хромоникелевая сталь проявляет в щелочном растворе значительный фотогальванический эффект. Так, фотогальванический ток достигает 2,5 $\mu A/см^2$, а максимальное снижение потенциала при облучении равно 330 mV. Область потенциалов электрода, з которой проявляется фотогальваническая активность, начинается уже после увеличения начального потенциала электрода на 0,05 V и, видимо, не прекращается. Падение же значений $\Delta I$ и $\Delta V$ при потенциалах выше 0,755 V можно отнести за счет очень большого увеличения емкости электрода в этой области.

Кривая зависимости фотогальванического тока от потенциала по своему виду близка к поляризационной кривой. Начиная с потенциала 0,6 V, обе кривые принимают экспоненциальный характер. На этом основании можно предположить, что фотогальванический ток растет вместе с накоплением потенциалопределяющего комплекса, который и является фотогальванически активным.

Особенно характерным и интересным является то, что кривые $I_т = f(V)$ и $I_c = f(V)$ по своему виду очень близки к соответствующим кривым для оксидированного хрома (за исключением участка отрицательного фотоэффекта на хроме). Как для хрома, так и для стали кривая $I_т = f(V)$ имеет «яму», указывающую на некоторую пассивацию; обе кривые светового тока показывают аналогичный переход от почти прямолинейной зависимости к постоянству $I_c$ и затем к экспоненциальной зависимости. Близки также и значения $\Delta I$ и $\Delta V$ на стали и хроме. $\Delta I_{макс} = 2,5\ \mu A/см^2$ на стали и

3 μA/см² на хроме, $\Delta V_{макс}$ на стальном и хромовом электродах одинакова - 325 mV. Отсюда следует, что термически полученные окисные слои на хромо никелевой стали и на хроме близки между собой по составу. Это соответствует известному мнению, что замечательные защитные в антикоррозионном отношении свойства хромистых сталей объясняются наличием на их поверхности преимущественно окиси хрома.

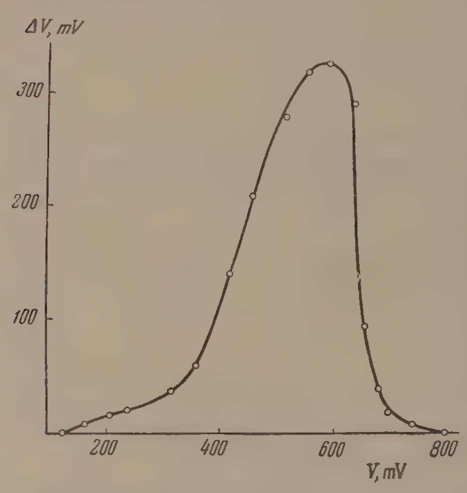



Рис. 8. Кривая фотогальванической разности потенциалов электрода из оксидированной хромоникелевой стали

Рассуждения, аналогичные приведенным выше для случае окиснохромового и окисноникелевого электродов, приводят к заключению, что механизм фотогальванического эффекта на оксидированной хромоникелевой стали, как и на оксидированных чистых компонентах ее, имеет сенсибилизированный характер: излучение поглощается объемом окисного слоя, а фотогальванически распадается потенциалопределяющий комплекс.

## ВЫВОДЫ

1. Фотогальванический метод исследования применен к изучению оксидного слоя на хроме, никеле и хромоникелевой стали.

2. Обнаружена высокая фотогальваническая активность систем: $Cr/Cr_2O_3$/раствор NaOH и Ni/NiO/раствор NaOH.

3. Исследована зависимость фотогальванического тока и светового изменения потенциала электродов $Cr/Cr_2O_3$ и $Ni/Ni_2O_3$ от темнового значения потенциала.

4. Высказан ряд предположений о механизме действия излучения (оптических частот) на хром и никель в щелочном растворе.

5. Найдено, что характер и величина фотогальванического эффекта на оксидированной хромоникелевой стали близки к таковым на оксидированном хроме.

Горьковский государственный университет

Поступила 25.IV.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 20, 269, 1946.
2. В. И. Гинзбург и В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 24, 366, 1950.
3. В. И. Веселовский, Докт. диссерт., Физ.-хим. институт им. Л. Я. Карпова, 1951, стр. 240.
4. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 15 145, 1941.
5. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 23, 1095, 1949.
6. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 22, 1427, 1948.
7. А. А. Рябов, Д. А. Вяхирев и И. Б. Рабинович, Завод. лаборатория, № 9, 1142, 1948.

# ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН УГЛЕРОДА МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ КАРБОНАТАМИ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ И БАРИЯ И ГАЗООБРАЗНОЙ ДВУОКИСЬЮ УГЛЕРОДА

*В. А. Шушунов и Б. Г. Затеев* *

Исследование кинетики гетерогенного изотопного обмена представляет значительный теоретический интерес. В этом отношении, как нам кажется, особенно важным является исследование изотопного обмена между газом и твердым соединением. К числу таких процессов относится изотопный обмен углерода между твердыми карбонатами металлов и газообразной двуокисью углерода.

В настоящее время в литературе имеется несколько работ предварительного характера, в которых описаны результаты экспериментов по исследованию обмена изотопами углерода между газообразной двуокисью углерода и некоторыми твердыми карбонатами.

В 1947 г. Армстронг и Шуберт [1] сообщили результаты своих исследований по изотопному обмену между газообразной двуокисью углерода и твердым карбонатом бария, содержащим радиоактивный изотоп углерода с массовым числом 14. Эти исследователи нашли, что обмен наблюдается только в присутствии паров воды. Они дали следующую схему механизма обмена:

$$C^{12}O_2 + H_2O \rightleftarrows H_2C^{12}O_3; \quad (1)$$

$$BaC^{14}O_3 + H_2C^{12}O_3 \rightleftarrows BaC^{12}O_3 + H_2C^{14}O_3; \quad (2)$$

$$H_2C^{14}O_3 \rightleftarrows C^{14}O_2 + H_2O. \quad (3)$$

На основании результатов всего лишь нескольких опытов, проведенных при комнатной температуре, авторы цитированной нами работы считают этот механизм изотопного обмена подтвержденным.

Аналогичные эксперименты с теми же объектами исследования были проведены Джанковичем [2].

Несколько более полные сведения о кинетике изотопного обмена в той же системе были опубликованы Саймсом [3]. В этой статье описана методика эксперимента, которая состояла в следующем. В эксикатор помещался порошок карбоната бария, содержащего радиоактивный изотоп углерода. Над этим порошком в течение определенного времени пропускался ток двуокиси углерода. Во время опыта постоянство влажности в эксикаторе поддерживалось путем помещения в него серной кислоты определенной концентрации. После окончания опыта измерялась активность порошка карбоната бария. Автор цитированного выше исследования судил о скорости обмена по убыли активности карбоната бария.

Было изучено влияние влажности, размера частиц твердой соли и времени контакта фаз на величину изотопного обмена.

Эксперимент проводился только при комнатной температуре.

Согласно Саймсу оказалось, что изменение влажности в интервале от 3 до 75% не влияло на скорость обмена. Увеличение степени дисперсности сопровождалось ростом скорости изотопного обмена. С увеличением времени контакта реагирующих веществ возрастала потеря содержания радиоактивного карбоната в исходном твердом веществе.

По нашему мнению, работа Саймса имеет весьма серьезный недостаток, заключающийся в том, что совершенно не исследовался изотопный состав углерода в карбонате бария со временем реакции. Убыль же активности порошка может быть обусловлена причинами, совершенно не связанными с изотопным обменом.

В более позднее время аналогичные исследования [4, 5] были проведены с кальцитом и доломитом. Здесь преследовалась цель выяснения механизма диссоциации доломита.

* В проведении некоторых экспериментов принимал участие Н. Н. Творогов.

В данной работе изложены результаты нашего исследовани изотопного обмена углерода между двуокисью углерода и твердыми кар бонатами лития, натрия, калия и бария.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Двуокись углерода, использованная в наших опытах, была получена путем раз ложения углекислой соли раствором серной кислоты. Выделившийся при этом газ дл очистки его от паров воды пропускался через трубку, заполненную пятиокисью фосф ра, и собирался в заранее эвакуированную от других газов круглодонную колбу.

Карбонат лития мы готовили обменной реакцией:

$$2LiNO_3 + (NH_4)_2CO_3 = Li_2CO_3 + 2NH_4NO_3. \qquad (4$$

Карбонат аммония содержал заранее добавленный радиоактивный изотоп углерод в виде небольших количеств $Na_2C^{14}O_3$.

Выпавший в результате реакции (4) осадок мы многократно промывали горяче водой, сушили и затем прокаливали при вакууме порядка нескольких сотых мм рт. ст при 400° в течение 3—4 час.

Углекислые соли калия и натрия нами готовились при пропускании двуокис углерода, содержащей радиоактивный изотоп углерода, через спиртовый раство соответствующей щелочи. Выпавший при этом бикарбо нат щелочного металла мы тщательно промывали спир том. Затем промытая спиртом соль разлагалась с обра зованием карбоната, который потом прокаливался та же при вакууме порядка нескольких сотых мм рт. ст при 300—350° в течение 2 час.




Рис. 1. Схема вакуумной установки

Карбонат бария был приготовлен путем обменно реакции в водном растворе:

$$BaCl_2 + Na_2C^{14}O_3 = BaC^{14}O_3 + 2NaCl. \qquad (5$$

Выпавший при этом осадок тщательно промывалс горячей водой и прокаливался так же, как и карбо наты щелочных металлов.

Прокаленные в вакууме соли мы растирали в фар форовой ступке и просеиванием разделяли на несколь ко фракций. Во всех наших опытах, за исключение специальных экспериментов, мы использовали порошо карбоната, который проходил через сито с 1600 отв./см² и не проходил через сито с 2500 отв./см².

Мы проводили опыты также с переплавленны карбонатом натрия. Для этой цели карбонат натрия, содержащий радиоактивный изотоп углерода, помещали в платиновый тигель и соль быстро нагревали в тигель ной печи до плавления. Жидкую соль выливали на холодный железный лист, где происходила быстрая кристаллизация расплава. Затем твердую соль измельчали и просеивали так же, как это было сделано с непереплавленным карбонатом.

Прокаленный порошок карбоната хранился в эксикаторе над концентрированно серной кислотой.

Для исследования кинетики обменной реакции мы пользовались вакуум ной установкой, схема которой представлена на рис. 1

Реакционный сосуд *1* изготовлен из тугоплавкого стекла. В нижней расширенной его части впаян стеклянный фильтр *2*, на который помещался порошок карбоната *3*. При помощи поршневого насоса *4* производилась циркуляция газа в объеме реакцион ного сосуда. Направление движения газа в системе на рисунке обозначено стрелками. Для обогрева реакционного сосуда служила электрическая печь *5*. Поддержание по стоянства температуры осуществлялось при помощи регулировки напряжения тока от сети, для чего служил лабораторный автотрансформатор типа ЛАТР-1. Колебания тем пературы в зоне реакции при этом были в пределах ±3°. Реакционный сосуд при помо щи шлифа соединялся с остальной частью вакуумной установки.

Опыты проводились в следующей последовательности.

Навеска карбоната *3* помещалась на стеклянный фильтр *2* реакционного сосуда *1*. Затем в реакционном сосуде создавался вакуум порядка не скольких единиц $10^{-3}$ мм рт. ст., и нижняя часть сосуда помещалась в эле ктрическую печь так, как это показано на рис. 1. После установления не обходимой температуры в реакционный сосуд впускалась до определен-

ого давления двуокись углерода, затем включался циркуляционный насос *4*. Объем циркулирующего газа, независимо от его давления, был постоянным и равным 162 мл.

После окончания опыта просчитывалась активность двуокиси углерода при помощи счетчика внутреннего наполнения.

Условной характеристикой интенсивности обмена в наших опытах служил рост активности в газовой фазе, обозначаемый нами в дальнейшем через $A$ или же процент обмена $X$. Значение $X$ % определялось как отношение активности газа $A$ после опыта к его активности $A_0$ в предположении, что весь радиоактивный изотоп углерода перешел из твердой в газообразную фазу*:

$$X = \frac{A}{A_0} 100\,\%. \tag{6}$$

Все опыты проводились при температурах, при которых упругость диссоциации исследуемых карбонатов ничтожно мала.

Если специально не оговорено, то величина навески карбонатов натрия, калия и бария равна 0,3 г, а карбоната лития 0,15 г для каждого опыта.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наши предварительные опыты показали, что изотопный обмен углерода между газообразной двуокисью углерода и твердыми карбонатами щелочных и щелочно-земельных металлов протекает со значительной скоростью уже при 350 — 400°. Скорость этой реакции зависит от ряда факторов: температуры, природы и степени дисперсности соли, способа ее приготовления и других. Мы изучили влияние некоторых из этих факторов на скорость исследуемой реакции.

Прежде всего мы установили, что в наших опытах газ при циркуляции в реакционной установке проходит через порошок карбоната, помещенный в реакционный сосуд, не по отдельным случайным каналам, а омывает все зерна твердой реагирующей фазы. Это весьма убедительно подтверждают результаты проведенных нами экспериментов, представленные в табл. 1 и на рис. 2.

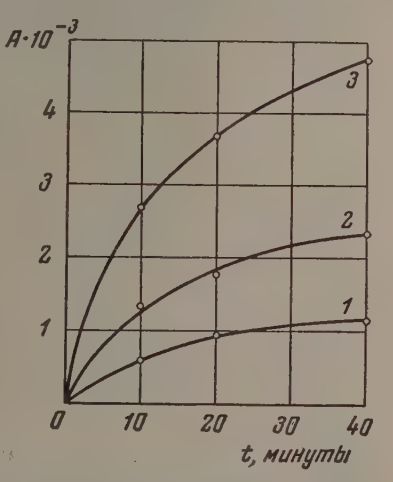



Рис. 2. Влияние величины навески на скорость изотопного обмена углерода карбоната бария. Исходная удельная активность соли равна $7{,}3 \cdot 10^6$ имп./мин·г. Кривые *1*, *2* и *3* получены с навеской $BaCO_3$, равной 0,15; 0,3; 0,6 г соответственно

Из табл. 1 видно, что за 20 мин. нагревания реагирующей смеси при 350° концентрация радиоактивного изотопа углерода, перешедшего в газовую фазу, пропорциональна навеске карбоната натрия. Степень обмена в пределах ошибок опыта не зависит от величины навески карбоната.

Аналогичные результаты мы получили для изотопного обмена углерода с карбонатом бария (рис. 2). На рисунке изображены три кинетические кривые, показывающие, как нарастает активность в газовой фазе со временем реакции изотопного обмена при 400°. Кривые *1*, *2* и *3* получены соответственно с навеской карбоната бария, равной 0,15; 0,3 и 0,6 г, и давлении двуокиси углерода, равном 200 мм рт. ст.

* При расчете степени изотопного обмена по отношению к равновесному состоянию реакции процент обмена за тот же промежуток времени будет в 2 раза больше.

В табл. 2 представлены результаты исследования влияния давлени газа на скорость изотопного обмена при 375° для карбоната натрия.

Из табл. 2 видно, что скорость изотопного обмена углерода не зависи от давления газа. Это, в свою очередь, указывает на нулевой порядо реакции.

Далее, мы установили, что порошок карбоната щелочного металла п своей реакционной способности сильно различается в зависимости от спо соба его приготовления. Это видно и сравнения данных табл. 3, получен ных при проведении эксперименто с карбонатом натрия при одинаковы условиях, но с порошками, при готовленными различным способом Порошок 1 получен по способу, опи санному в первом разделе настояще статьи; порошок 2 получен путем вы паривания воды из водного раствор карбоната натрия и дальнейшей ег обработки, как было описано выше наконец, порошок 3 получен путе размельчения быстро охлажденно расплавленной соли.

Таблица 1

**Исходная удельная активность $Na_2C^{14}O_3 = 4{,}9 \cdot 10^6$ имп./мин·г**

$p_{CO_2} = 200$ мм рт. ст.

| Навеска, г | $A$, $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$ | $X$% |
|---|---|---|
| 0,15 | 1350 | 3,6 |
| 0,15 | 1500 | 4,0 |
| 0,3 | 2690 | 3,6 |
| 0,6 | 5450 | 3,7 |
| 0,6 | 5730 | 3,9 |

Все эти опыты проведены при 350 и давлении газа, равном 200 мм рт. ст

Из сравнения данных этой таблицы видно, что наименее реакционно способным порошком является карбонат натрия, полученный путем раз мельчения быстро охлажденной расплавленной соли. Можно предполо жить, что в этом случае мы получили кристаллы с меньшей, по сравнению с другими порошками, удельной поверхностью.

Довольно неожиданные результаты мы получили с порошками плавленого карбоната натрия различной степени дисперсности при 400°С (табл. 4).

Данные табл. 4 относятся к трем различным фракциям: первая из них является порошком, частицы которого проходят через сито с 200 отв./см² и не проходят через сито с 530 отв./см²; вторая фракция соответственно ограничена ситами с 530 и 1300 отв./см², а третья—1600 и 2500 отв./см².

Из табл. 4 видно, что с ростом удельной поверхности порошка карбоната не наблюдается пропорционального увеличения активности газа. Этот факт требует дальнейшего исследования.

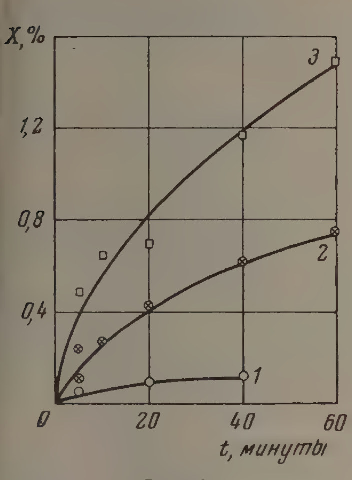
Таблица 2

**Исходная удельная активность $Na_2C^{14}O_3 = 7{,}4 \cdot 10^6$ имп./мин·г**

| Давление газа, мм рт. ст. | Время реакции, минуты | $A$, $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$ | $X$% |
|---|---|---|---|
| 100 | 10 | 1630 | 0,7 |
| | 20 | 2550 | 1,1 |
| | 30 | 3300 | 1,5 |
| 200 | 10 | 860 | 0,8 |
| | 20 | 1220 | 1,1 |
| | 30 | 1650 | 1,5 |
| 300 | 10 | 470 | 0,7 |
| | 20 | 690 | 1,0 |
| | 30 | 1030 | 1,5 |

При изучении изотопного обмена углерода между твердым карбонатом и двуокисью углерода особое внимание должно быть обращено на выяснение влияния температуры. С этой целью мы провели несколько серий опытов при различных температурах и с различными объектами исследования. Результаты этих опытов представлены в виде кинетических кривых на рис. 3—6.

Из полученных данных следует, что наиболее легко идет обмен в случа



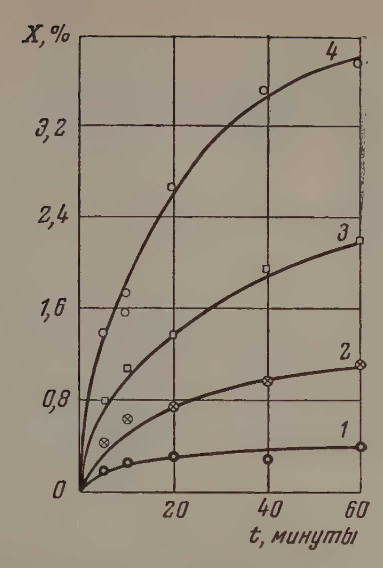
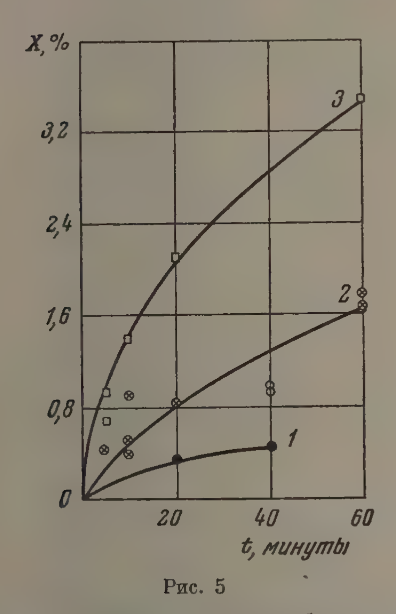




Рис. 3

Рис. 4

Рис. 3. Кинетика изотопного обмена углерода между двуокисью углерода и карбонатом лития. Кривые *1*, *2* и *3* получены при 300, 350 и 400° соответственно. Исходная удельная активность соли равна $6{,}9 \cdot 10^6$ имп./мин·г

Рис. 4. Кинетика изотопного обмена углерода между двуокисью углерода и карбонатом натрия. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* получены при 300, 350, 375 и 400° соответственно. Исходная удельная активность соли равна $8 \cdot 10^6$ имп./мин·г



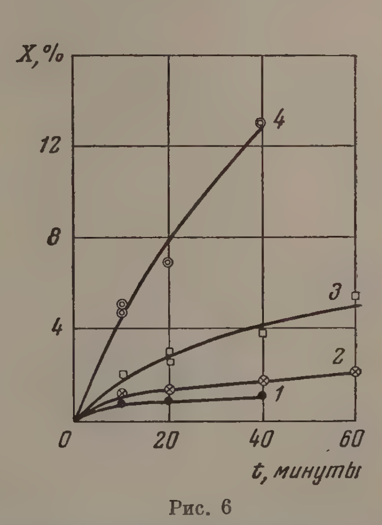




Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Кинетика изотопного обмена углерода между двуокисью углерода и карбонатом калия. Кривые *1*, *2* и *3* получены при 300, 350 и 400° соответственно. Исходная удельная активность соли равна $5 \cdot 10^6$ имп./мин·г

Рис. 6. Кинетика изотопного обмена углерода между двуокисью углерода и карбонатом бария. Кривые *1*, *2*, *3* и *4* получены при 300, 375, 400 и 425° соответственно. Исходная удельная активность соли равна $1{,}1 \cdot 10^6$ имп./мин·г

Таблица 3

| Твердая реагирующая фаза | Время, реакции, минуты | A, $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$ | X% | Исходная удельная активность карбоната $\times 10^{-6}$ имп./мин·г |
|---|---|---|---|---|
| Порошок 1 | 5 | 520 | 0,42 | |
| | 10 | 780 | 0,63 | |
| | 20 | 870 | 0,71 | 8 |
| | 40 | 1180 | 0,96 | |
| | 60 | 1360 | 1,11 | |
| Порошок 2 | 10 | 1730 | 2,29 | |
| | 20 | 2980 | 3,94 | 4,8 |
| | 40 | 4840 | 6,40 | |
| | 60 | 5820 | 7,70 | |
| Порошок 3 | 10 | 78 | 0,06 | |
| | 20 | 74 | 0,06 | 8 |
| | 40 | 110 | 0,09 | |

карбоната бария и наиболее медленно в случае карбоната лития. Однако такого рода сравнение скорости изотопного обмена углерода нужно делать весьма осторожно, так как на скорость этой реакции очень сильно влияет способ приготовления твердой соли. В данной работе имело место различие в способах приготовления карбонатов.

Весьма важным, по нашему мнению, является тщательное изучение влияния примеси паров воды к двуокиси углерода на скорость исследуемой реакции. С этой целью мы провели значительное число опытов при различной температуре и с различным содержанием паров воды в газовой фазе в случае реакции изотопного обмена углерода между $C^{12}O_2$ и $Na_2C^{14}O_3$ или $BaC^{14}O_3$. В результате опытов нами установлено, что примеси паров воды к двуокиси углерода не оказывают заметного влияния на скорость исследуемой реакции в широкой области изменения температуры (от 40 до 350°). Это относится как к реакции изотопного обмена углерода между двуокисью углерода и твердым карбонатом натрия, так и к реакции между двуокисью углерода и твердым карбонатом бария. Концентрация паров воды в описываемых опытах изменялась от 2 до 15 мм рт.ст.

Таблица 4

**Исходная удельная активность $Na_2C^{1}O_3 = 8 \cdot 10^6$ имп./мин·г**

$p_{CO_2} = 200$ мм рт. ст.

| Твердая реагирующая фаза | Время реакции, минуты | A, $\frac{\text{имп.}}{\text{мин.}}$ | X% |
|---|---|---|---|
| Фракция 1 | 10 | 95 | 0,08 |
| | 20 | 92 | 0,08 |
| | 40 | 96 | 0,08 |
| | 60 | 93 | 0,08 |
| Фракция 2 | 10 | 60 | 0,05 |
| | 20 | 70 | 0,06 |
| | 40 | 120 | 0,10 |
| Фракция 3 | 10 | 65 | 0,05 |
| | 20 | 80 | 0,07 |
| | 40 | 150 | 0,12 |
| | 60 | 220 | 0,18 |

Результаты части этих опытов приведены в табл. 5.

Однако мы обнаружили весьма отчетливо выраженное ускорение той же реакции изотопного обмена при комнатной температуре в том случае, когда концентрация паров воды была близка к значению упругости насыщенного пара жидкой воды. Это явление легко объяснить наличием капиллярной конденсации паров воды в микротрещинах твердой соли, растворением ее в образовавшейся жидкости и изотопным обменом в растворе.

Процесс изотопного обмена углерода между твердым карбонатом и газообразной двуокисью углерода включает в себя ряд последователь-

ых стадий. Первая из них сводится к адсорбции газа на поверхности ристаллов. Вторая стадия сводится к химической реакции адсорбированных молекул двуокиси углерода с карбонат-ионами верхних слоев кристаллической решетки:

$$C^{14}O_3^{--} + C^{12}O_2 = C^{12}O_3^{--} + C^{14}O_2. \qquad (7)$$

Третья стадия рассматриваемого процесса сводится к десорбции молекул газа с поверхности кристалла.

Все три эти стадии протекают с весьма значительной скоростью. Это можно видеть из табл. 5, данные которой показывают, что при 100—120° изотопный обмен имеет место только в начале реакции, а затем в течение длительного времени заметных изменений не наблюдается. Если опыт проводить при более высокой температуре (порядка 300° и выше), то изотопный обмен в исследуемой системе будет иметь место не только в начальном периоде реакции, но и в течение последующего времени наблюдения до весьма значительной глубины превращения.

Таблица 5

**Исходная удельная активность $Na_2C^{14}O_3 = 2{,}3 \cdot 10^7$ имп./мин·г**

$p_{CO_2} = 100$ мм рт. ст.; $p_{H_2O} = 15$ мм рт. ст.

| °C | Время реакции, минуты | $A$, имп./мин. | °C | Время реакции, минуты | $A$, имп./мин. |
|---|---|---|---|---|---|
| С примесью паров воды | | | Без примеси паров воды | | |
| 40 | 20 | 6 | 100 | 20 | 18 |
| | 40 | 7 | | 40 | 22 |
| | | | | 60 | 20 |
| 60 | 20 | 11 | 120 | 20 | 28 |
| | 40 | 13 | | 40 | 32 |
| 100 | 20 | 16 | | 60 | 30 |
| | 40 | 20 | 160 | 20 | 33 |
| | 60 | 19 | | 40 | 36 |
| 120 | 20 | 26 | | 60 | 38 |
| | 40 | 29 | | | |
| | 60 | 30 | | | |
| 160 | 20 | 32 | | | |
| | 40 | 35 | | | |
| | 60 | 38 | | | |

Это различие в характере протекания процесса изотопного обмена при низких и высоких температурах обусловлено значительной разницей в скорости диффузии карбонат-иона в кристалле, что ведет к более или менее быстрому выравниванию изотопного состава углерода в твердой фазе. При низких температурах скорость такой диффузии ничтожно мала, поэтому изотопный обмен имеет место лишь с ионами нескольких поверхностных слоев ионов кристаллической решетки. Приблизительный расчет показывает, что в случае наших опытов при 100° с плавленым карбонатом натрия (табл. 5) число этих слоев достигает всего лишь 30—40.

Так как все три указанные выше стадии суммарного процесса, т. е. адсорбция, химическая реакция и десорбция газа, протекают с большой скоростью при любой температуре, то изотопный обмен углерода между газообразной двуокисью углерода и карбонат-ионами нескольких поверхностных слоев кристаллической решетки быстро достигает равновесного состояния.

С повышением температуры скорость диффузии в твердых телах растет, поэтому будет быстро увеличиваться также число поверхностных слоев

кристаллической решетки, принимающих участие в изотопном обмен
В этих условиях опыта скорость изотопного обмена хотя и будет бол
или менее быстро уменьшаться со временем реакции, но процесс при это
будет все же иметь место.

Таким образом четвертая стадия процесса изотопного обмена в иссл дуемой системе — выравнивание изотопного состава углерода в тверд фазе диффузией — является наиболее медленно протекающей. Она опр деляет в целом скорость реакции изотопного обмена в исследованны нами системах.

Это заключение подтверждается также нулевым порядком реакци обмена углерода между двуокисью углерода и твердыми карбонатам (табл. 2), так как на скорость диффузии ионов в карбонате не может ок зывать заметного влияния давление газа в тех его пределах, в которых м проводили эксперимент. Этим же объясняется также то, что примеси паро воды, а также примеси воздуха к двуокиси углерода, не влияют заметны образом на скорость изотопного обмена в изученных нами системах.

## ВЫВОДЫ

1. Исследован изотопный обмен углерода между газообраз ной двуокисью углерода и твердыми карбонатами лития, натрия, кали и бария. Установлено, что реакция протекает со значительной скорость уже при 350—400°.

2. Замечено, что скорость изотопного обмена углерода в исследованны нами системах в сильной степени зависит от способа приготовления порош ка карбоната.

3. Установлено, что примеси паров воды или воздуха к двуокиси угле рода не влияют на скорость изотопного обмена в системе: двуокись угле рода + карбонат.

4. Обнаружено, что описанная в данной работе реакция протекает п нулевому порядку по отношению к двуокиси углерода. Дано объяснени этому явлению.

Горьковский государственный
университет

Поступила
27.IV.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. Armstrong, J. Schubert, Science, **106**, 403, 1947.
2. P. E. Jankowich, Science, **107**, 681, 1948.
3. G. Samos, Science, **110**, 663, 1949.
4. K. Haul, L. Stein, J. Lauw, Nature, **167**, 241, 727, 1951.
5 K. Haul, L. Stein, Nature, **171**, 619, 1953.

---

# ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ТВЕРДОГО АММИАКА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

*Л. Ф. Верещагин и Ф. Ф. Воронов*

Влиянию высокого давления на смещение точки плавления твердого тела посвящено сравнительно большое число работ. В ряде из них были проделаны измерения температур плавления предварительно закристаллизованных газов при высоких давлениях.

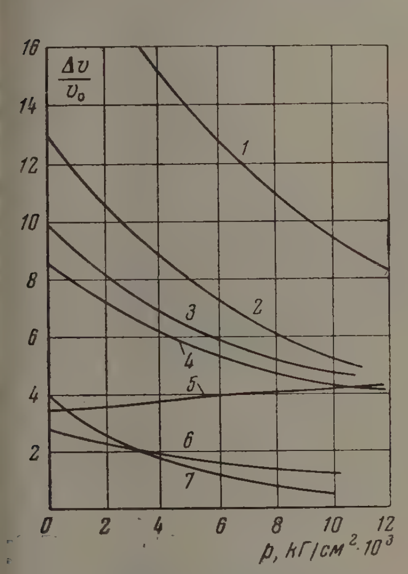



Рис. 1. Кривые относительных значений $\Delta v$ для ряда типичных веществ. *1* — углекислота, *2* — бромоформ, *3* — нитробензол, *4* — хлороформ, *5* — висмут, *6*—натрий, *7*—четыреххлористый углерод

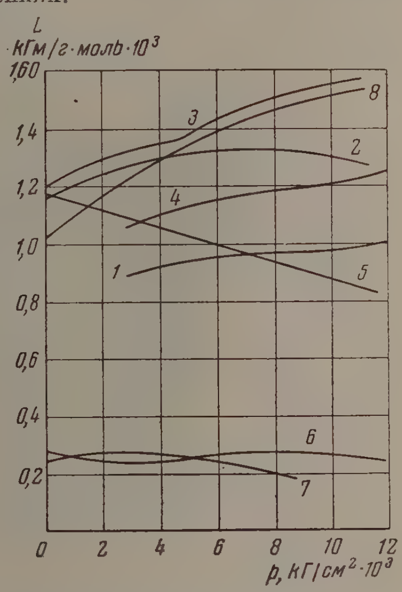



Рис. 2. Изменение скрытой теплоты плавления в зависимости от давления. *1* — углекислота, *2* — бромоформ, *3* — нитробензол, *4* — хлороформ, *5* — висмут, *6* — натрий, *7*— четыреххлористый углерод, *8* — анилин

Положение фазового равновесия жидкость — твердое тело определяется уравнением Клапейрона — Клаузиуса:

$$\frac{dt_{\text{пл}}}{dp} = \frac{T\Delta v}{L}. \tag{1}$$

Для точного расчета кривой плавления вещества под давлением необходимо знать зависимость изменения объема при фазовом переходе и теплоты плавления $L$ от давления и температуры. Из опытных данных Бриджмена [1] (рис. 1 и 2) следует, что эти зависимости отличаются от линейных. Делая, однако, упрощающие допущения, можно придти к зависимостям температуры плавления от давления, пригодным для интерполяции в определенном интервале давлений.

Полагая по Тамману [2, 3]:

$$\left.\begin{array}{l}\frac{\partial L}{\partial T}=0;\ \frac{\partial L}{\partial p}=0;\\ \Delta vT=A+Bp\end{array}\right\}\ \text{или}\ \left.\begin{array}{l}\frac{\partial L}{\partial T}=0;\ \frac{\partial L}{\partial p}=0;\\ \Delta v=A-B\lg(c+p),\end{array}\right\}$$

придем соответственно к

$$T_{\text{пл}}=T_0+ap+bp^2 \tag{2}$$

или

$$\lg T_{\text{пл}}=ap-b(p+c)\lg(p+c)+d, \tag{3}$$

где $T_0 = T_{\text{пл}}$ при атмосферном давлении. Причем уравнение (2) пригодно в интервале давлений до 3000 атм, а уравнение (3) пригодно для давлений до 20 000 атм. В этих уравнениях $a$, $b$, $c$ и $d$—постоянные, $p$—давление и $T$—температура в градусах Кельвина. Были предложены и чисто эмпирические уравнения. Так, например, Янеке [4] предложил уравнение *:

$$(p+a)(b+t_{\text{пл}})=c, \tag{4}$$

удовлетворяющее требованию ван-Лаара (температура плавления стремится к конечной величине при бесконечно большом давлении).

Его второе уравнение *:

$$[(p+a)^r(b-t_{\text{пл}})=c \tag{5}$$

удовлетворяет второму требованию ван-Лаара (при $T \to T_{\text{пред}};\ \Delta v \to 0$).

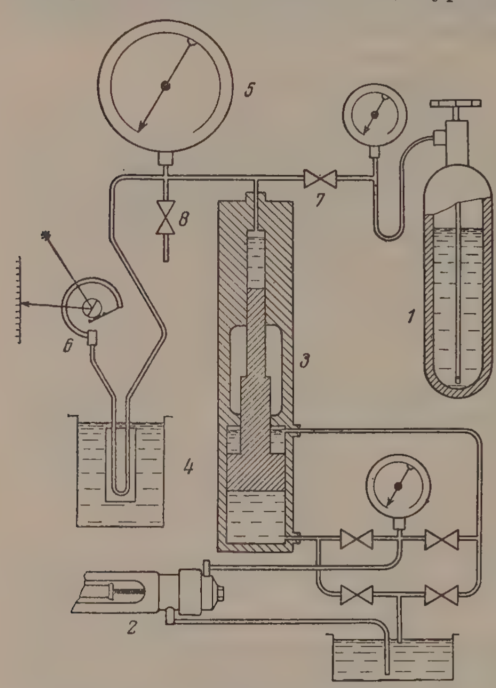



Рис. 3. Схема установки для определения кривой плавления аммиака под давлением

Однако попытки экстраполяций при помощи этих уравнений обречены на неудачу, так как в соответствии со взглядами авторов уравнения (2) и (3) приводят к максимуму, а уравнения (3) и (4) — к температурной асимптоте кривой плавления. Экспериментальные работы последнего десятилетия в широком интервале давлений не подтвердили указанных явлений. В настоящее время общепризнанным является факт неограниченного возрастания температуры плавления с ростом давления, как это может быть передано наиболее общим эмпирическим уравнением Симона — Гладцеля [5]:

$$p+a=bT_{\text{пл}}^{c} \tag{6}$$

или близким к нему уравнением ван-Лаара [6]

$$p+a=bT_{\text{пл}}+cT_{\text{пл}}^{1+\varepsilon}. \tag{7}$$

* Температура в градусах Цельсия.

[оследнее было выведено ван-Лааром теоретически, исходя из уравне-
ия Клапейрона — Клаузиуса и предположений, что

$$L = p\Delta v = \lambda_0 - \gamma_1 (T_{пл} - T_0) - {}^3/_2 R (T_{пл} - T_0) + \varepsilon_1 p,$$

$$\Delta v = \Delta v_0 + \gamma_2 (T_{пл} - T_0) - \varepsilon_2 p.$$

Как видно из приведенного выше, точный расчет кривой плавления атруднен наличием в уравнениях плавления констант ($a$, $b$, $c$, $\varepsilon$), физи-еский смысл которых неясен. Поэтому обычно определяют зависимость емпературы плавления вещества от давления опытным путем.

Для определения кривой плавления аммиака под давлением нами был применен есколько усовершенствованный метод Симона, Рузмана и Эдвардса [7]. Установка, монтированная в стальном сейфе, состояла из баллона с жидким аммиаком *1* на рис. 3, ультипликатора *3*, образцового манометра *5*, U-образного стального капилляра, паянного в медный блок *4*, зеркального манометра *6* с осветительным устройством, ентилей высокого давления *7*, *8* и масляной коммуникации низкого давления. Изме-ение температуры медного блока с впаянной в него U-образной стальной трубкой осу-цествлялось при помощи медно-константановой термопары, э. д. с. которой определялась отенциометрически. Точность измерения температуры при этом была $\pm 0{,}02°$. Измере-ие давления производилось стрелочным манометром класса 0,35 конструкции На-аткина. Перед началом работы аммиак был тщательно просушен.

Опыт проводился следующим образом: опусканием поршней мульти-ликатора (вентиль *7* открыт, вентиль *8* закрыт) засасывался жидкий ммиак по сифону из баллона *1* в цилиндр высокого давления мультипли-атора. После наполнения цилиндра (поршни в нижнем положении) акрывался вентиль *7* и создавалось давление в системе манометры *5*, *6* — апилляр поднятием поршней мультипликатора, что достигалось подкач-ой масла насосом *2* под нижний поршень.

Температура медного блока со стальным капилляром *4* поддержива-ась строго постоянной ($\pm 0{,}02°$ C) в диапазоне температур от —50 до —73° осредством ультратермостата с фотоэлектрической регулировкой темпе-атуры.

В начале опыта показания обоих манометров совпадали, что указывало а наличие в капилляре жидкого аммиака. В некоторый момент показа-ия зеркального манометра (манометр, в котором стрелка была заменена ебольшим зеркальцем, отбрасывавшем на шкалу зайчик) становились остоянными при непрерывном росте давления согласно показаниям об-азцового манометра *5*. Это свидетельствовало о замерзании жидкого ммиака в капилляре *4*. После этого начинали уменьшать давление масла од поршнем нижнего цилиндра мультипликатора. Скорость уменьшения

Таблица 1

**Экспериментально определенные точки плавления аммиака под давлением**

| Т. пл., °C | p, атм | Т. пл., °C | p, атм |
|---|---|---|---|
| —72,50 | 733,33 | —64,90 | 1691,6 |
| —71,60 | 739,97 | —64,00 | 1766,6 |
| —70,85 | 839,96 | —63,15 | 1918,3 |
| —70,30 | 927,63 | —62,45 | 2009,9 |
| —69,70 | 986,63 | —61,35 | 2166,6 |
| —69,10 | 1060,96 | —60,55 | 2288,2 |
| —68,30 | 1193,3 | —59,70 | 2433,2 |
| —67,60 | 1299,9 | —58,40 | 2622,1 |
| —67,00 | 1358,3 | —57,20 | 2783,2 |
| —66,35 | 1483,3 | —56,75 | 2912,4 |
| —65,75 | 1524,9 | — | — |

высокого давления была равна в среднем 20 атм/мин. Показания образцо вого манометра и относительные отсчеты зеркального манометра регистри ровались одновременно. Момент, когда показания зеркального манометра

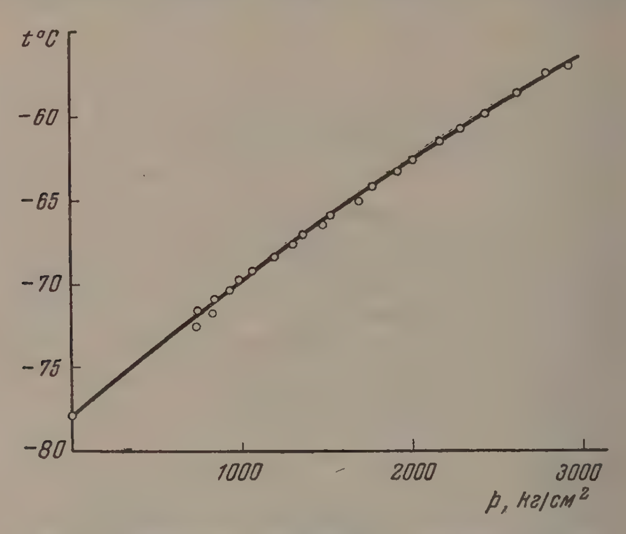



Рис. 4. Зависимость температуры плавления аммиака от давления

остававшиеся до этого постоянными или уменьшающимися незначительно начинали плавно изменяться соответственно уменьшающимся показания образцового манометра, и был моментом плавления твердого аммиака.

Таблица 2

**Обработка результатов эксперимента**

| Т. пл., °С | p, атм. | p, атм (сглаж.) | p, атм (сглаж.) | p (выч.), атм | p (выч ) атм |
|---|---|---|---|---|---|
| —77,0 | 114 | 114,0 | 0,00 | — | — |
| —76,0 | 235 | 234,5 | —0,5 | — | — |
| —75,0 | 355 | 355,5 | +0,5 | 360,6 | +5,1 |
| —74,0 | 477 | 477,1 | +0,1 | — | — |
| —73,0 | 600 | 599,4 | —0,6 | 594,9 | —4,5 |
| —72,0 | 720 | 722,7 | +0,7 | — | — |
| —71,0 | 845 | 847,2 | +2,2 | 839,7 | —7,5 |
| —70,0 | 970 | 973,2 | +3,2 | — | — |
| —69,0 | 1097 | 1100,8 | +3,8 | 1094,9 | —7,9 |
| —68,0 | 1227 | 1230,4 | +3,4 | — | — |
| —67,0 | 1360 | 1362,4 | +2,4 | 1360,5 | —2,1 |
| —66,0 | 1495 | 1496,8 | +1,8 | — | — |
| —65,0 | 1630 | 1634,1 | +4,1 | 1636,6 | +2,5 |
| —64,0 | 1770 | 1774,3 | +4,3 | — | — |
| —63,0 | 1915 | 1917,7 | +2,7 | 1923,1 | +5,4 |
| —62,0 | 2065 | 2064,3 | —0,7 | — | — |
| —61,0 | 2215 | 2214,3 | —0,7 | 2220,1 | +5,8 |
| —60,0 | 2367 | 2367,9 | +0,9 | — | — |
| —59,0 | 2525 | 2525,2 | +0,2 | 2527,5 | +2,3 |
| —58,0 | 2685 | 2686,2 | +1,2 | — | — |
| —57,0 | 2850 | 2850,8 | +0,8 | 2835,3 | —5,5 |
| —56,0 | 3017 | 3019,1 | +2,1 | — | — |

Опыт повторяли 5—10 раз при одной и той же температуре и брали среднее. Описанным выше образом была определена 21 точка плавления аммиака под давлением до 3000 атм (табл. 1).

Результаты опытов с учетом точки плавления аммиака при одной атмосфере ($T_{пл} = -77{,}9°$ С), известной из литературных данных, представлены на рис. 4, протабулированы через интервал 1°, сглажены по первым и вторым разностям (табл. 2).

Методом средних был получен многочлен второй степени:

$$p = 16290{,}0 + 310{,}22T_{пл} + 1{,}33044T_{пл}^2,$$

хорошо передающий полученную кривую плавления аммиака в диапазоне давлений 300—3000 атм (табл. 2 столбцы 5 и 6).

Было получено уравнение Симона—Глацеля:

$$\lg (p + 5000) = 4{,}394464 \lg T_{пл} - 6{,}366381,$$

воспроизводящее результаты эксперимента с точностью 2%, что объясняется приблизительной оценкой $a = 5000$, произведенной графическим методом.

## ВЫВОДЫ

1. Создана установка для определения кривых плавлений под давлением методом закупорки капилляра.
2. Определена зависимость температуры плавления твердого аммиака от давления в диапазоне 0—3000 атм.
3. Экспериментальные результаты после математической обработки представлены уравнением Симона — Гладцеля и многочленом второй степени.
4. Температура плавления твердого аммиака неограниченно возрастает с повышением давления в исследуемом интервале давлений.

Академия наук СССР
Лаборатория физики сверхвысоких давлений
Москва

Поступила
4.V.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Бриджмен, Физика высоких давлений, ОНТИ, 1935.
2. C. Tamman, Kristallisieren und Schemelzen, Leipzig, 1903.
3. C. Tamman, Zs. anorg. allg. Chem., B2 18, 60, 1934.
4. E. Jänecke, Zs. phys. Chem., 156, 161, 1931.
5. F. Simon u. G. Glatzel, Zs. anorg. Chem., 178, 309, 1929.
6. I. Van-Laar, Proc. Amst., 35, 625, 1932.
7. F. Simon, M. Ruheman, W. Edwards, Zs. phys. Chem., 6, 62, 1929

# УСИЛЕНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРИ СУЖЕНИИ ПОР АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

*А. В. Киселев, Ю. С. Никитин и Ю. А. Эльтеков*

Увеличение адсорбционного потенциала для паров многих органических веществ при сужении пор активных углей подробно исследовано. М. М. Дубинин и его сотрудники [1] установили изменение уравнения изотермы адсорбции паров бензола, характеризующее более выпуклый подъем изотерм для тонкопористых углей по сравнению с изотермами для крупнопористых углей и непористых саж. Адсорбция из растворов на углях разной пористости изучалась в работе [2], в которой было найдено изменение формы изотерм адсорбции ряда нормальных спиртов из водных растворов с изменением структуры углей. В случае слабо активированных весьма тонкопористых углей изотермы адсорбции круто поднимаются, и адсорбция достигает предела в области малых значений относительной концентрации $c/c_s$. При этом как предельная адсорбция $a_\infty$, так и предельно адсорбированный объем $a_\infty v_m$ ($v_m$— молярный объем адсорбата) уменьшаются с ростом углеводородного радикала. Для углей средней пористости справедливо правило постоянства предельно-адсорбированного объема (от бутилового до гептилового спирта), и, наконец, для крупнопористых углей изотермы для разных ограниченно растворимых спиртов, построенные в функции $c/c_s$, сближаются, так что адсорбированный объем растет от бутилового спирта к гептиловому, что указывает на свободную ориентацию этих молекул у поверхности широких пор таких углей.

Большой интерес представляет сопоставление изотерм адсорбции на пористых адсорбентах с изотермами адсорбции на адсорбентах непористых той же или близкой химической природы, например, для силикагелей и кварцевого стекла или кварца [3,4]. В случае адсорбции на активных углях такое сопоставление удобно сделать с адсорбцией на непористых сажах. На сажах различной степени графитизации и окисления поверхности в настоящее время получены абсолютные (в расчете на единицу поверхности) изотермы адсорбции из водных растворов ряда жирных спиртов и кислот, а также фенолов [5—8]. В настоящей работе исследованы изотермы адсорбции фенола на нескольких активных углях разной пористости. Эти изотермы сопоставлены с абсолютной изотермой адсорбции фенола на саже [8]. Такое сопоставление сделано также для адсорбции этилового, пропилового, бутилового и гексилового спиртов и масляной кислоты на углях и сажах, для которых соответствующие изотермы были опубликованы [7—9].

Адсорбция фенола из водных растворов сравнивалась для канальной сажи, примененной в работе [8], для весьма крупнопористого угля из сахара хлорцинковой активации, полученного при пятикратном избытке соли [10, 11] (уголь 1 в этой работе), для менее крупнопористого угля из сахара, полученного аналогично углю 1 при двукратном избытке соли (уголь 2), и для торфяного активированного угля [11], содержащего значительное количество микропор (уголь 3). Для сажи изотерма адсорбции фенола была снята в работе [8], для угля 3 эта изотерма была снята В. В. Куличенко, так же как адсорбция триэтиламина [11]. Для углей 1 и 2 изотермы были сняты в настоящей работе.

Угли были прогреты в вакууме и хранились в запаянных ампулах, которые вскрывались перед взятием навесок. Адсорбция фенола из водных растворов определялась так же, как в работе [8].

## ОПЫТНЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

На рис. 1 справа приведены полученные изотермы адсорбции фенола из водных растворов на углях 1 и 2. Эти изотермы имеют S-образную форму с резким подъемом в области концентраций, приближающихся к концентрации насыщенного раствора *. В средней части этих изотерм заметен волнообразный изгиб, обнаруженный и в случае адсорбции фенола на канальной саже [8]. На этом рисунке слева приведены изотермы адсорбции фенола на канальной саже, активированном угле 3 (торфяном), а также на активированных углях 4 (косточковом [9]) и 5 (березовом [12]). Все три последних угля содержат значительное число микропор, плотно заполняющихся фенолом уже в области низких концентраций [9, 12], поэтому изотермы адсорбции для них достигают в средней области концентраций насыщения. В случае более неоднороднопористого угля 3 (торфяного) при высоких концентрациях продолжается адсорбция в более крупных порах, однако подъем изотермы не столь велик, как для угля 2, и в особенности, для угля 1.

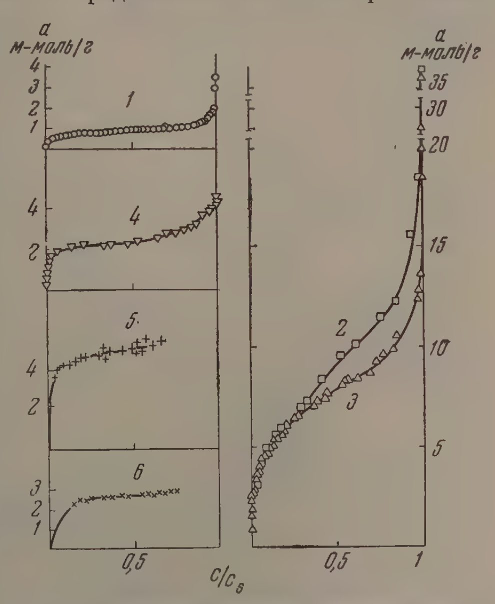



Рис. 1. Опытные изотермы адсорбции фенола из водных растворов на канальной саже—*1* и на активированных углях — *2*—1; *3*—2; *4*—3; *5*—4; *6*—5

Изотерма адсорбции фенола на саже на рис. 1 дана в мелком масштабе, позволяющем судить лишь о ее S-образной форме, характерной для адсорбции из растворов в расслаивающихся системах на непористых адсорбентах [13, 5, 14, 15, 11, 7, 8). В более крупном масштабе эта изотерма приведена в работе [8]; на ней отчетливо виден волнообразый изгиб в средней части, повидимому, связанный с переориентацией молекул фенола из положения, преимущественно параллельного поверхности, в положение, преимущественно наклонное к ней.

## ПРИВЕДЕННЫЕ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ

А д с о р б ц и я  ф е н о л а. Надежных методов определения удельной поверхности углей, содержащих тонкие поры, не имеется, поэтому сравнить абсолютные изотермы адсорбции на этих адсорбентах не представляется возможным. В таких случаях следует сравнивать приведенные изотермы [16, 11]. При этом выбирается некоторая концентрация (вблизи завершения образования плотного монослоя), при которой все изотермы приводятся к одной точке соответствующим изменением масштаба по оси величин адсорбции. Если при таком приведении остальные точки сравниваемых изотерм совпадают, то это указывает на сходство природы поверхности и пористости адсорбентов. Если же при этом изотермы не сливаются, но пересекаются, то это служит указанием на различия сравнивае-

* Эти изотермы адсорбции фенола на углях и саже из водных растворов при температуре ниже критической температуры смешения аналогичны по форме изотермам адсорбции триэтиламина из водных растворов на тех же адсорбентах при температурах выше критической 11].

мых адсорбентов. В случае адсорбентов близкой химической природы дел[о] сводится, в основном, к различию в их пористости. На рис. 2 показаны результаты приведения изотерм адсорбции фенола на углях 1, 2 и 3 к абсолютной изотерме на канальной саже [8]. Изотермы приведены при значении относительной концентрации фенола в растворе $c/c_s = 0{,}1$. Слева выделена област[ь] меньших концентраций. Из рисунка видно, что в области малых концентраций приведенные изотермы для крупнопористых углей 1 и 2 совпадают с абсолютной изотермой на саже*. В области же более высоких концентраций ($c/c_s > 0{,}1$) приведенные изотермы для этих углей идут выше изотермы для сажи, причем наибольший подъем получается для наиболее сильно активированного хлористым цинком угля 1, т. е. для наиболее крупнопористого. Такой ход приведенных изотерм указывает на преимущественно мономолекулярную адсорбцию фенола в области малых концентраций на стенках крупных пор этих углей, которая с ростом концентрации увеличивается благодаря перестройке монослоя за счет переориентации молекул фенола (волнообразные изгибы изотерм для углей 1 и 2 отмечены в той же области концентраций, что и для сажи) и благодаря наложению на адсорбцию вторичного процесса — капиллярного расслаивания [17, 11] системы фенол — вода в крупных порах углей.

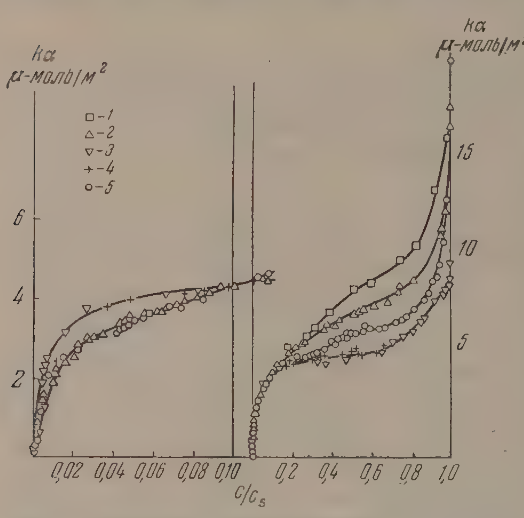



Рис. 2. Изотермы адсорбции фенола из водных растворов на углях — *1*—1; *2*—2; *3*—3 и *4*—4, приведенные при $c/c_s = 0{,}1$ к абсолютной изотерме адсорбции фенола на саже —*5*

В случае же более тонкопористого угля 3 в области малых концентраций приведенная изотерма адсорбции фенола заметно более выпукла, чем для сажи и крупонопористых углей, что указывает на усиление адсорбционного потенциала по отношению к фенолу из водных растворов в микропорах угля 3. Наоборот, в области больших $c/c_s$ приведенная изотерма адсорбции фенола пересекает изотерму для сажи и располагается ниже последней. Это можно объяснить тем, что микропоры угля 3 уже заполнены фенолом, а крупных пор в этом угле мало, так что полимолекулярная адсорбция и капиллярное расслаивание не могут произойти в заметной степени. Аналогичное явление отмечено и в случае адсорбции паров на адсорбентах третьего структурного типа [3].

Близость приведенных изотерм адсорбции фенола из водных растворов для крупнопористых углей с абсолютной изотермой для сажи в области мономолекулярного заполнения позволяет приблизительно оценить удельную поверхность этих углей по коэффициентам приведения, выражающим соотношение между адсорбцией, определенной на опыте, $a$ (м-моль/г) для углей и абсолютной адсорбцией $\alpha$(μ-моль/м²) для сажи

$$\alpha = ka. \quad (1)$$

* Предварительные результаты такого сопоставления изотерм адсорбции фенола на крупнопористых углях и на другом образце канальной сажи были приведены в обзоре [1].

Очевидно, что коэффициент приведения представляет величину, обратную удельной поверхности угля $s$, или с учетом размерностей величин $\alpha$ и $a$:

$$k = \frac{10^3}{s}. \tag{2}$$

Для углей 1 и 2 $k$ составляет соответственно 0,82 и 0,87, откуда $s$ получаются равными около 1200 и 1100 м²/г, что кажется весьма правдоподобным для столь сильно активированных углей *.

Следует отметить, что при адсорбции паров органических веществ в соответствующей области малых относительных давлений $p/p_s$ приведенные изотермы несколько расходятся (изотермы не аффинны), что связано с заметным усилением адсорбционного потенциала по отношению к парам этих веществ даже в крупных порах этих углей. В случае же адсорбции из растворов это усиление в крупных порах углей значительно ослаблено**. Это вызывается тем, что энергия адсорбции связана здесь с разностью молекулярных полей в системе адсорбент — конденсированная фаза (раствор), которая значительно меньше соответствующей разности молекулярных полей в системе адсорбент — газ. В работах [18, 19] показано, что теплота адсорбции спиртов из водных растворов значительно меньше, чем из газовой фазы.

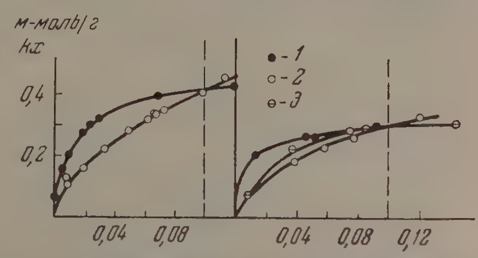



Рис. 3. Приведенные при $c/c_s = 0{,}1$ изотермы адсорбции бутилового (слева) и гексилового (справа) спиртов из водных растворов на угле 4 1, на канальной саже — 2 и на саже «графон» — 3

Из рис. 2 ясно, что произвести оценку удельной поверхности более тонкопористого угля 3 по адсорбции фенола из водных растворов нельзя***.

А д с о р б ц и я с п и р т о в. Изотермы адсорбции нормальных жирных спиртов из водных растворов были подробно исследованы в работе [9] на угле 4. В работе [8] были определены абсолютные изотермы адсорбции спиртов на сажах. Эти данные послужили нам для сопоставления.

1. Ограниченно растворимые в воде спирты.

В этом случае изотермы адсорбции на саже имеют S-образную форму; изотермы адсорбции на угле 4 стремятся к пределу, соответствующему плотному заполнению микропор этого угля (правило постоянства предельно-адсорбированного объема [12, 19, 9]).

На рис. 3 даны изотермы адсорбции бутилового и гексилового спиртов на угле 4, приведенные к соответствующим изотермам на канальной саже и на саже «графон» при значении $c/c_s = 0{,}1$. Приведенные изотермы этих спиртов, так же как и фенола, в области малых концентраций для угля поднимаются круче, чем для канальной сажи и для неокисленной сажи «графон», на которой адсорбция этих веществ из водных растворов больше, чем на окисленных сажах [8].

* Оценка величины поверхности пленки, образующейся при адсорбции паров бензола на этом угле к началу капиллярно конденсационного гистерезиса, $s'$, приводит к значению около 900 м²/г; величина поверхности скелета $s$ этого неоднороднопористого угля должна быть несколько больше этой величины $s'$, что и подтверждается расчетом по формуле (2). По формуле (2) можно легко определять удельные поверхности $s$ графитов и саж.

** Это явление было обнаружено в случае адсорбции триэтиламина из водных растворов на угле 1 в работе [11].

*** Поэтому приведенные в работе [5] величины адсорбции органических веществ на тонкопористом сахарном угле, в отличие от величины для графитов и сажи, нельзя считать абсолютными.

2. Неограниченно растворимые в воде спирты.

На рис. 4 сопоставлены изотермы адсорбции этилового и пропилового спиртов на угле 4 [9] с абсолютными изотермами тех же спиртов на неокисленной саже «графон» [8]. Из рисунка видно, что максимумы этих изотерм для угля смещены по сравнению с максимумами для сажи «графон» в сторону меньших концентраций (для этилового спирта от 5,3 до 3,3 моль/л, для пропилового спирта от 2,9 до 1, 8 моль/л.

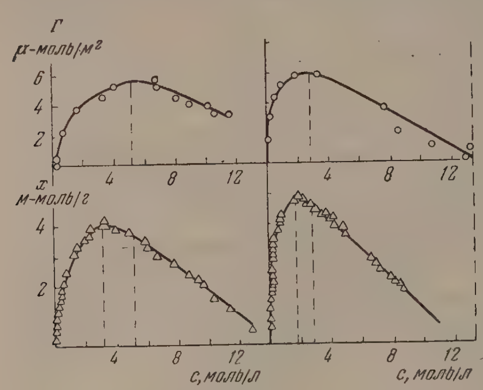



Рис. 4. Изотермы адсорбции этилового (слева) и пропилового (справа) спиртов из водных растворов на саже «графон» (вверху) и на угле 4 (внизу)

Это смещение максимума для данного спирта объясняется увеличением адсорбционного потенциала в тонких порах угля 4 по сравнению с гладкой поверхностью сажи «графон»*. Теория молекулярной адсорбции В. К. Семенченко [20] позволяет в среднем приближенно оценить это усиление в 700 кал/моль для этих спиртов. Усиление адсорбционного потенциала в этом случае аналогично отмеченному нами ранее усилению адсорбции бензола из растворов в гептане при сужении пор силикагеля [21].

А д с о р б ц и я м а с л я н о й к и с л о т ы. Изотермы адсорбции н-масляной кислоты из водных растворов на ряде графитов были получены в работе [22]. Две из этих изотерм — для беззольного графита и для графита с большой поверхностью, содержащего 0,035% золы,— были взяты нами для сопоставления с изотермой адсорбции н-масляной кислоты из водных растворов на угле 4[9]. На рис. 5 показаны эти изотермы, приведенные при концентрации 0,75 моль/л. Из рисунка видно резкое усиление адсорбции масляной кислоты в порах угля по сравнению с наиболее активной поверхностью беззольного графита.

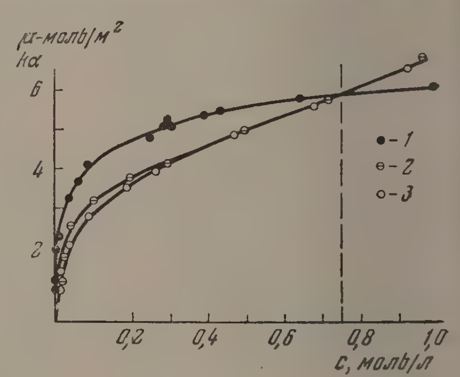



Рис. 5. Приведенные при $c = 0{,}75$ моль/л изотермы адсорбции масляной кислоты из водных растворов на угле 4—*1* и на графитах: беззольном —*2* и содержащем 0,035% золы — *3*

Таким образом сужение пор активных углей (в пределах, доступных для адсорбции молекул данного органического вещества) приводит к усилению адсорбции этого вещества из водных растворов в области малых концентраций за счет усиления адсорбционного потенциала в тонких порах и к уменьшению адсорбции в области высоких концентраций за счет сокращения роли возможных вторичных процессов полимолекулярной адсорбции и капиллярного расслаивания (в случае ограниченно растворимых веществ).

Авторы благодарят К. Г. Красильникова за его советы по технике измерений адсорбции из растворов.

* В случае окисленных саж максимум изотерм лежит в области еще больших концентраций [8], поэтому смещение его при переходе к углям выражено еще сильнее

## ВЫВОДЫ

1. Измерены изотермы адсорбции фенола из водных растворов на двух образцах крупнопористых активированных углей.

2. Произведено сопоставление изотерм адсорбции фенола, этилового, пропилового, бутилового и гексилового спиртов и масляной кислоты из водных растворов на активных углях разной пористости и на сажах.

3. В области малых относительных концентраций приведенные изотермы адсорбции фенола на саже и на крупнопористых углях близки, адсорбция в крупных порах угля остается мономолекулярной. Коэффициент приведения этих изотерм позволяет оценить удельную поверхность крупнопористых углей.

4. В области больших относительных концентраций приведенные изотермы адсорбции фенола на крупнопористых углях идут выше, чем на саже. В крупных порах углей в этом случае на адсорбцию налагается вторичный процесс капиллярного расслаивания.

5. В случае тонкопористого угля адсорбция усиливается в области малых концентраций благодаря усилению адсорбционного потенциала. В области больших концентраций незначительный объем крупных пор снижает роль вторичных процессов полимолекулярной адсорбции и капиллярной конденсации.

6. В случае ограниченно растворимых спиртов в области малых концентраций также наблюдается усиление адсорбции при сужении пор угля.

7. В случае неограниченно растворимых спиртов сужение пор угля приводит к смещению максимумов изотерм адсорбции спиртов в область меньших концентраций, что также указывает на усиление адсорбционного потенциала по отношению к этим растворенным веществам.

8. Усиление адсорбции в порах углей отмечено также и в случае водных растворов масляной кислоты.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
6. V. 1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Дубинин, Усп. химии, 21, 513, 1952; 24, 1, 1955.
2. О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, ДАН, 54, 141, 1946.
3. А. В. Киселев, в сборнике «Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
4. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Журн. физ. химии, 29, 904, 1955.
5. Ying Fu, R. S. Hansen, F. E. Bartell, Journ. Phys. Coll. Chem., 53, 1141, 1949.
6. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, 84, 111, 1952.
7. R. S. Hansen, R. P. Craig, Journ. Phys. Chem., 58, 211, 1954.
8. А. В. Киселев, И. В. Шикалова, Журн. физ. химии, 30, 94, 1956.
9. О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова, К. Д. Щербакова, Журн. физ. химии, 22. 107, 1948.
10. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, М. М. Дубинин, А. В. Киселев, ДАН, 79, 451, 1951.
11. А. В. Киселев, В. В. Куличенко, ДАН, 82, 89, 1952.
12. A. V. Kiselev, K. D. Shcherbakova, Acta phys.-chim. URSS, 21, 539, 1946; А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1948, стр. 205; ДАН, 45, 257, 1944.
13. А. В. Киселев, ДАН, 61, 657, 1948.
14. А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, 77, 831, 1047, 1951.
15. F. E. Bartell, T. L. Tomas, Ying Fu, Journ. Phys. Coll. Chem., 55, 1456, 1951.
16. В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, ДАН, 82, 277, 1952.
17. О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Г. Красильников, ДАН, 58, 413, 1947.
18. А. В. Киселев, А. Д. Рунов, В. Ф. Киселев, С. Н. Алексеев, Журн. физ. химии, 23, 1005, 1949.
19. В. П. Древинг, А. В. Киселев, А. Д. Рунов, ДАН, 46, 310, 1945.
20. В. К. Семенченко, Коллоидн. журн., 9, 125, 1947.
21. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН, 100, 107, 1955.
22. Ying Fu, R. S. Hansen, F. E. Bartell, Journ. Phys. Coll. Chem., 52, 374, 1948.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТАЛЛИЯ

*З. В. Звонкова*

Одним из существенных вопросов химического строения является выяснение природы химической связи в комплексных соединениях, образуемых атомами элементов с незаполненными валентными *s-p*-электронными оболочками.

Ранее проведенные рентгеноструктурные исследования роданисты соединений ртути с ковалентными связями показали, что атомы ртут находятся в двух основных валентных состояниях, в соответствии с которыми они образуют линейную конфигурацию связей (*sp*-электронны ›язи) в молекулярных соединениях (например, XHgSCN, где X = Cl r [1]) и тетраэдрическую конфигурацию связей ($sp^3$-электронные связи в ряде комплексных соединений (например, $K_2Hg(SCN)_4$ [2]). В соответствии с указанными валентными состояниями в комплексном соединении $AHg(SCN)_3$, где A = $K^+$, $NH_4^+$, была выделена молекула Hg(SCN) [3]. Рассмотрение литературных данных по структурам различных соединений ртути подтверждает электроноструктурную теорию относительн основных валентных состояний атомов ртути. Для установления возможных структурных типов химических соединений таллия в зависимости о его основных валентных состояний проведены рентгеноструктурные исследования ряда соединений таллия.

## КОМПЛЕКСНЫЕ ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТАЛЛИЯ

По литературным данным ряд рентгенографических работ относитс к исследованию комплексных галоидных соединений таллия типа $A_3TlX$ и $ATlX_4$ [4]. Структуры соединений $A_3TlX_6$ принадлежат хорошо известному в кристаллохимии классу комплексных гексагалогенидов металло в которых комплексный ион имеет октаэдрическое строение. По данны этих авторов, в соединениях $ATlX_4$ комплексный ион $TlX_4^{2-}$ имеет плоскую конфигурацию связей. Из рентгеноструктурных исследований соединений $KTlBr_4 \cdot 2H_2O$ и $CsTlBr_4$, $Rb_3TlBr_6 \cdot {}^8/_7H_2O$ и $[Co(NH_3)_6]$ $[TlBr_6$ $K_3TlCl_6 \cdot 2H_2O$ и $[Co(NH_3)_6][TlCl_6]$ получены межатомные расстояния таллий — галоид, соответственно, 2,57 и 2,65; 2,70 и 2,58; 2,55 и 2,48 Кроме того, исследованы структуры $NH_4TlBr_4 \cdot 2H_2O$, $RbTlBr_4 \cdot H_2O$ $CsTlJ_4$. Кристаллохимический анализ этих расстояний показывает болшой разброс их, значительно выходящий за пределы точности определени межатомных расстояний в комплексных соединениях и не соответствующи указанной авторами степени точности определения параметров атомо Также следует экспериментально проверить возможность образовани плоской конфигурации комплекса $TlX_4^{2-}$ вместо тетраэдрической.

Обращает внимание краткое сообщение Хэгга и Джерслева [5] о определении элементарной ячейки и пространственной группы соединени $Tl_2Cl_3$: гексагональная элементарная ячейка $a = 14{,}3$ и $c = 25{,}1$ Å число молекул в ячейке $z = 32$, рентгеновская и пикнометрическая плоности $\sigma_x = 5{,}69$ и $\sigma_п = 5{,}74$ и возможная пространственная груп $D_{3d}^2 - C\ \bar{3}/c$.

Нами была принята обычная формула для комплексного соединени $Tl_3TlCl_6$, где имеются атомы таллия различной валентности.

При экспериментальной проверке для этих кристаллов были обнаружены ряд политипных модификаций и явление сверхпериодичности (табл. 1).

Таблица 1

| Формула | Сингония | Элементарная ячейка, Å | | |
|---|---|---|---|---|
| | | a | b | c |
| $Tl_3TlCl_6$ | Тригональная | 14,7 | — | 37,8 |
| | Гексагональная | 14,7 | — | 25,2 |
| | Ромбическая | 14,6 | 12,6 | 25,2 |
| $Tl_3TlBr_6$ | Тригональная | 15,3 | — | 39,0 |
| | Гексагональная | 13,2 | — | 26,0 |

Явление политипии весьма распространено для кристаллов со слоистой структурой и требует специального обсуждения. Структура $Tl_3TlCl_6$ (политипная модификация с симметрией $D_{3d}$) по мотиву расположения атомов металлов близка к структуре $K_3Rh(SCN)_6$. Структура $Cs_2Tl_2Cl_9$ была независимо определена двумя группами исследователей [6, 7]. Гексагональная элементарная ячейка: $a = 12,82$, $c = 18,27$ Å, число весовых частиц $z = 6$, пространственная группа $D_{3d}^6 - R\overline{3}c$ или $C_{3v}^6 - R3c$. Структура построена из плотной упаковки ионов цезия и атомов хлора, а атомы Tl расположены попарно в некоторых смежных октаэдрических пустотах, занимая $^2/_3$ имеющихся пустот. В этом кристаллическом соединении обнаружены ионы $Tl_2Cl_9^{3-}$, аналогичные ионам $W_2Cl_9^{3-}$.

## ХАЛЬКОГЕНИДЫ ТАЛЛИЯ

Подробные исследования халькогенидов галлия, индия и таллия [8, 9] показали, что все эти металлы образуют соединения типа $Me_2X$, в которых атомы металла находятся в одновалентном состоянии. Для этих металлов также установлено существование соединений типа MeX, которые являются диамагнитными, а следовательно, не содержат двухвалентных атомов металлов. Соединения состава $Me_2X_3$ образуются в виде окислов для всех указанных металлов, а сульфиды, селениды, теллуриды известны только для галлия и индия. Проведено рентгенографическое исследование системы 1) таллий — сера, 2) таллий — селен, 3) таллий — теллур, в которых установлено существование соединений: 1) $Tl_2S$, TlS, $Tl_4S_3$ и $TlS_2$; 2) $Tl_2Se$ и TlSe; 3) TlTe и $Tl_2Te$. Отсутствие соединений $Tl_2S_3$, $Tl_2Se_3$ и $Tl_2Te_3$ может быть обсуловлено не только увеличением атомного радиуса металла, но и усилием ковалентного характера связей в соединениях таллия, так как структуры соединений $Ga_2S_3$, $Ga_2Se_3$, $Ga_2Te_3$, $In_2S_3$ и $In_2Te_3$ основаны на кубических плотных упаковках атомов серы, в дырах которых помещаются атомы металлов (структуры типа вюрцита, цинковой обманки и шпинели, характерные для многих ионных кристаллических структур). Кристаллическая структура $Tl_2S$ относится к типу $PbJ_2$ и не изоморфна $Tl_2Se$, структура которого не расшифрована. Соединения TlS и TlSe изоморфны. Тетрагональные сингонии, размеры осей ячейки, соответственно, $a = 7,77$ (и 8,02 Å) и $c = 6,79$ (7,00 Å), число молекул в элементарной ячейке $z = 8$ и пространственная группа $D_{4h}^{18} - I4/mcm$. Эта структура интересна тем, что содержит атомы таллия различной валентности $Tl_I^+ Tl_{II}S_2]^-$ — атомы таллия $Tl_{II}$ окружены тетраэдрами из атомов серы, образующими колонки с общими противоположными ребрами, расстояние $Tl_{II}$—S 2,60 Å (сумма ковалентных радиусов 2,51 Å), и ионы $Tl_I^+$, имеющие восемь соседних атомов серы, расстояние $Tl_I$—S 3,32 Å (сумма ионных радиусов 3,25 Å).

## МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТАЛЛИЯ И ТАЛЛИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Весьма мало изучены молекулярные соединения таллия и таллийорганические соединения. Рентгеновские исследования кристаллических структур галогенидов диметилталлия $Tl(CH_3)_2X$, где $X = Cl, Br, J$ показали, что существуют линейные ионы $[H_3CTlCH_3]^+$ и ионы галоидов [10] (табл. 2).

Таблица 2

| Формула | Элементарные ячейки Å | | Рентг. $c/a$ | Крист. $c/a$ | Плотность $\sigma_п$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | $a$ | $c$ | | | |
| $Tl(CH_3)_2Cl$ | 4,47 | 13,78 | 3,083 | 3,078 | 3,790 |
| $Tl(CH_3)_2Br$ | 4,29 | $14,01_5$ | 3,246 | 3,281 | 3,445 |
| $Tl(CH_3)_2J$ | $4,77_8$ | 13,43 | 2,809 | — | 3,909 |

Число весовых частиц в ячейке $z = 2$; возможные пространственные группы тетрагональной сингонии: $D_{2d}^{11}$, $D_{4h}^{17}$, $D_4^9$. Положения атомов Tl: $0\ 0\ 0,\ {}^1/_2\ {}^1/_2\ {}^1/_2$; $2Br: 0\ 0\ {}^1/_2;\ \ {}^1/_2\ {}^1/_2\ 0$; $4C: \pm(0\ 0\ z;\ \ {}^1/_2\ {}^1/_2,\ {}^1/_2 + z)$ при $z \approx 0{,}15$.

Вопросы о несоответствии в размерах элементарных ячеек, ренгеновской и пикнометрической плотностях, межатомных расстояниях оставлены этими авторами открытыми.

В настоящей работе проведены рентгеноструктурные исследования тетрагидратов трехxлористого и трехбромистого таллия, трехиодистого таллия и дихлорида фенилталлия.

Безводные кристаллы $TlX_3$ весьма гигроскопичны. Кристаллы $TlX_3 \cdot 4H_2O$ имеют форму шестигранных призм, вытянутых вдоль оси $c$, и принадлежат к ромбической сингонии. Рентгенографическое исследование установило изоморфизм этих соединений (табл. 3).

Таблица 3

| Формула | Элементарная ячейка, Å | | | Число весовых частиц в ячейке | Плотности | | Пространственная группа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a$ | $b$ | $c$ | | $\sigma_X$ | $\sigma_П$ | |
| $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ | 12,29 | 10,58 | 6,44 | 4 | 3,03 | 3,00 | $D_{2h}^{16}$ |
| $TlBr_3 \cdot 4H_2O$ | 12,77 | 10,88 | 6,68 | 4 | 3,69 | 3,65 | $Pnma$ |

Расшифровка атомной структуры проведена по обычному методу построения $F^2$- и $F$-рядов по трем проекциям для $TlCl_3 \cdot 4H_2O$ и двум проекциям для $TlBr_3 \cdot H_2O$.

Атомы занимают следующие положения:

$$Tl,\ Cl_I\,(Br_I),\ O_I,\ O_{II};\ 4\,(c);$$

$$x\ {}^1/_4\ z;\ \bar{x}\ {}^3/_4\ \bar{z};\ {}^1/_2 - x,\ {}^3/_4,\ {}^1/_2 + z;\ {}^1/_2 + x,\ {}^1/_4,\ {}^1/_2 - z;$$

$$Cl_{II}\,(Br_{II}),\ O_{III};\ 8\,(d):$$

$$x\ y\ z;\ {}^1/_2 + x,\ {}^1/_2 - y;\ {}^1/_2 - z;\ \bar{x},\ {}^1/_2 + y,\ \bar{z};\ {}^1/_2 - x,\ \bar{y},\ {}^1/_2 + z;$$

$$\bar{x}\ \bar{y}\ \bar{z};\ {}^1/_2 - x;\ {}^1/_2 + y,\ {}^1/_2 + z;\ x,\ {}^1/_2 - y,\ z;\ {}^1/_2 + x,\ y,\ {}^1/_2 + z.$$

При значении параметров для $TlCl_3 \cdot 4H_2O$:

$$Tl\ (0{,}250;\ 0{,}250;\ 0{,}827);\ Cl_I\ (0{,}078;\ 0{,}250;\ 0{,}671);$$

$$Cl_{II}\ (0{,}337;\ 0{,}438,\ 0{,}916)\ \text{и для}\ TlBr_3 \cdot 4H_2O;$$

$$Tl\ (0{,}250;\ 0{,}250;\ 0{,}829);\ Br_I\ (0{,}077;\ 0{,}250;\ 0{,}671);$$

$$Br_{II}\ (0{,}338;\ 0{,}442;\ 0{,}922).$$

Проекции структуры на плоскости (001) и (010) изображены на рис. 1 и 2. Установлено наличие молекул $TlCl_3$ и $TlBr_3$ треугольной конфигурации, расположенных в ячейке так, что плоскость симметрии кристалла совпадает с плоскостью симметрии молекул. Ближайшие молекулы соприкасаются посредством атомов галоидов. Межатомные расстояния в мо-

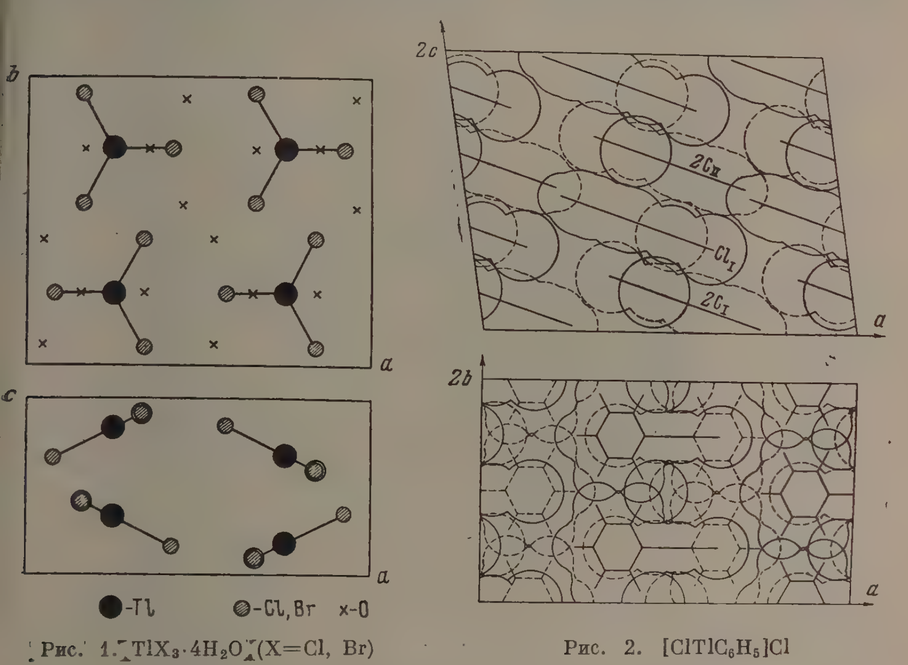



Рис. 1. $TlX_3 \cdot 4H_2O$ (X=Cl, Br)

Рис. 2. $[ClTlC_6H_5]Cl$

лекулах равны Tl—Cl = 2,33 Å и Tl—Br = 2,46 Å. Молекулы воды распределены в кристаллической структуре таким образом, что атомы $O_I$, $O_{II}$ лежат в плоскости симметрии кристалла и дополняют треугольную молекулу до конфигурации бипирамиды и атомы $O_{III}$ заполняют пустоты между атомами галоидов (показано на проекции структуры по оси (001)). Положение атомов кислорода молекул воды в присутствии тяжелого таллия обнаружено по проекциям электронной плотности кристаллов и проверялось геометрическим анализом.

Валентные углы в молекулах $TlCl_3$ и $TlBr_3$ составляют 120° в пределах точности определения, и, таким образом, внедрение молекул воды не вызывает существенной деформации валентных углов. Кроме того, при систематических исследованиях комплексных соединений [11] было установлено, что поле кристалла практически не изменяет длины ковалентных связей в молекулах.

Как показано в работе, выполненной при участии В. В. Самодуровой

в Научно-исследовательском физико-химическом институте имени Л. Я. Карпова, кристаллические соединения $TlJ_3$, $RbJ_3$ и $CsJ_3$ изоморфны. Размеры осей ромбических ячеек (в ангстремах):

| | *a* | *b* | *c* |
|---|---|---|---|
| $TlJ_3$ | 6,73 | 9,27 | 10,55 |
| $RbJ_3$ | 6,75 | 9,45 | 10,74 |
| $CsJ_3$ | 6,82 | 9,55 | 11,02 |

Увеличение размеров элементарных ячеек соответствует увеличению радиусов ионов $Tl^+$—1,44; $Rb^+$—1,49 и $Cs^+$ —1,65 Å.

Кристаллы двухлористого фенилталлия $C_6H_5TlCl_2$ получены в виде тонких пластинок моноклинной сингонии, вытянутых вдоль оси *b* (табл. 4).

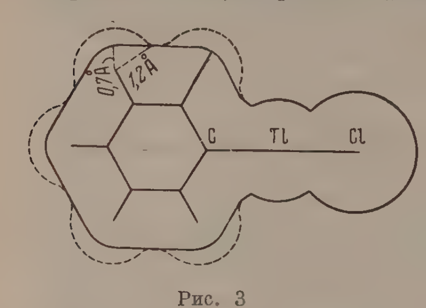


Рис. 3

В данном случае влияние эффекта поглощения тяжелым атомом таллия на интенсивности отражений усилено из-за влияния геометрической формы кристалла.

Построение $F^2$- и $F$-рядов для проекций на плоскости (010) и (100) определило координаты атомов таллия и атомов хлора. Эта структура состоит из почти линейных ионов $[Cl_I—Tl—C_6H_5]^+$ и ионов $Cl_{II}^-$. Атомы структуры занимают четырех- и восьмикратный комплексы пространственной группы $C_{2h}^3—C2/m$ (0 0 0, $^1/_2$ $^1/_2$ 0) + 4 (*i*) $xoz$; $\bar{x}o\bar{z}$; 8(*j*): $xyz$, $x\bar{y}z$, $\bar{x}y\bar{z}$, $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$. Координаты атомов Tl (0,032; 0; 0,291); $Cl_I$ (0,103; 0; 0,400) и $Cl_{II}$ (0,032; 0,500, 0,291).

Таблица 4

| Формула | Элементарная ячейка, Å | | | Угол β | Плотности | | Число весов. частиц z | Простр. группа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *a* | *b* | *c* | | $\sigma_X$ | $\sigma_{П}$ | | |
| $[ClTlC_6H_5]Cl$ | 19,14 | 5,77 | 7,24 | 98°27′ | 2,96 | 2,96 | 4 | $C_{2h}^3 — C\,2/m$ |

Межатомные расстояния равны $Tl—Cl_I$ 2,27 Å и $Tl—Cl_{II}$ 2,89 Å. Проекции структуры даны на рис. 2.

## НОВЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ РАДИУСЕ ВОДОРОДА И О ПРИРОДЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ

Геометрический анализ структуры $[ClTlC_6H_5]Cl$ приводит к особенным результатам в отношении межмолекулярных радиусов водорода. При наличии зеркальной плоскости симметрии, перпендикулярной оси *b*, расчет расстояний в фенильном кольце (C—C 1,39 Å; C—H 1,08 Å; ∢ H—C—C = 120°) при $\frac{b}{2} = 2{,}89$ Å определяет значение межмолекулярного радиуса атома водорода 0,74 Å вместо принятого в таблицах значения радиуса 1,20 Å. По данным $F^2$- и $F$-рядов атомы Tl, $Cl_I$ и $Cl_{II}$ расположены в зеркальных плоскостях симметрии, однако положение фенильного кольца (и атомов водорода) рентгенографически устанавливается недостаточно точно из-за поглощения тяжелыми атомами таллия рентгеновских лучей. Поэтому решающее значение имеет геометрический анализ структуры. Из трех возможных пространственных групп в груп-

.х $C2/m$ и $Cm$ содержатся плоскости симметрии, и, следовательно, рас-
оложение фенильного кольца относительно плоскости симметрии одно-
начно устанавливается.

По данным геометрического анализа для группы $C\,2$ при расположении фенильных колец перпендикулярно плоскости (010) четыре ближайших асстояния 2 ($Cl_I$—$C_I$) и 2($Cl_I$—$C_{II}$) соседних ионов $[ClTlC_6H_5]^+$ при угле связи ∢ ClTlC = 177° равны 3,60 Å. Сумма межмолекулярных радиусов томов хлора и углерода в направлении, перпендикулярном линиям ковалентных связей,также равна 3,60 Å. Увеличение радиуса атома водорода : 0,7 до 1,2 Å, путем наклона фенильного кольца к плоскости (010) на )°, приводит к уменьшению двух расстояний Cl—C до 3,2 Å, что невозможно. Таким образом правильный вариант структуры приводит положению фенильных колец перпендикулярно к плоскости (010), вляющейся плоскостью симметрии. Поэтому из рентгенографического геометрического анализа данной структуры можно заключить, что значение межмолекулярного радиуса водорода (под углом 30° к линии ковалентной связи C—H) должно быть уменьшено от 1,2 до 0,7 Å.

В общем случае для комплексных соединений типа AB со сложными труктурными элементами (многоатомный комплексный анион или катион) аблюдается, что симметрия комплексного иона связана с точечной симметрией кристалла [11]. В данном случае собственная симметрия линейного комплексного иона $[ClTlC_6H_5]^+$ есть $mm$ и точечная симметрия кристалла $[ClTlC_6H_5]Cl$ есть $2/m$, т. е. общий элемент симметрии — плоскость симметрии $m$ может быть сохранена в кристалле. Исследование пьезоэффекта в кристаллах $[ClTlC_6H_5]Cl$, выполненное В. А. Копциком, установило наличие центра симметрии и, следовательно, подтверждает пространственную группу $C2/m$.

По кристаллохимической теории максимальное укорочение межмолекулярных радиусов атомов, соединенных ковалентной связью, должно быть в направлении линии связи атомов. При учете несферической формы атомов значения межмолекулярных радиусов экспериментально воспроизводятся с точностью порядка $\pm 0{,}02$ Å. Это основано на том, что эффект укорочения межмолекулярных радиусов рентгенографически экспериментально был установлен, например, для межмолекулярного радиуса атома брома в структуре BrHgSCN, где радиус сокращен на $0{,}15 \pm 0{,}01$ Å для расстояния Br—Br [1]. Это было объяснено втягиванием валентных электронов в пространство между ядрами атомов. Причем по линии, перпендикулярной направлению ковалентной связи, межмолекулярной радиус Br имел максимальное значение, общепринятое в таблицах кристаллических радиусов. Аналогичный эффект установлен для кристаллического иода А. И. Китайгородским, Т. Л. Хоцяновой и Ю. Т. Стручковым [12]. Форма комплексного иона $[ClTlC_6H_5]^+$ изображена на рис. 3. Интересно, что та же эллипсоидальная форма электронного облака атома водорода, вытянутая перпендикулярно линии ковалентной связи, экспериментально подтверждается работой Кохрана [13] при построении разностного ряда электронной плотности в структуре гидрохлорида аденина, где установлено положение атомов водорода в водородной связи. Но Кохран не дает теоретического обоснования этого эффекта и связывает его лишь частично с тепловым колебанием.

В структуре комплексного соединения $[ClTlC_6H_5]Cl$ впервые показано сокращение межмолекулярного радиуса водорода в контакте H—H. На основании эффекта сокращения межмолекулярных радиусов атомов в ковалентных связях приходим к важным выводам о новых представлениях о природе водородной связи.

Этот эффект играет значительную роль в образовании водородных связей, так как водородная связь осуществляется именно вдоль линии связей атомов и сопровождается значительным укорочением межмолекулярных расстояний. Новые понятия о природе водородной связи, осно-

ванные на представлении о межмолекулярных радиусах атомов несферической формы, вносят существенную поправку к данным рентгеноструктурного анализа по молекулярным структурам в той части, которая основана на анализе межмолекулярных расстояний. Водородная связь образуется атомом водорода с наиболее электроотрицательными атомами, и выигрыш энергии обусловлен в первую очередь меньшим экранированием протона электронной оболочкой вдоль линии ковалентной связи. Сила водородной связи зависит от угла ориентации молекул относительно линии ковалентной связи. Дальнейшие исследования структур, содержащих легкие атомы, должны уточнить пределы изменений межмолекулярных радиусов атомов в различных химических соединениях и таким образом помогут связать природу межмолекулярного взаимодействия с химическим строением молекул.

## ОСНОВНЫЕ ВАЛЕНТНЫЕ СОСТОЯНИЯ АТОМОВ ТАЛЛИЯ В ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

Таллий является интересным элементом в отношении переменной валентности в его химических соединениях. Рассмотрим различные типы химической связи в соединениях таллия. Атомы таллия в состоянии $Tl^+$ с заполненной *s*-валентной оболочкой ($s^2$) с атомами галоидов образуют характерные ионные соединения. Например, кристаллические структуры TlCl, TlBr, β-TlJ принадлежат к структурному типу CsCl и имеют межатомные расстояния Tl—Cl 3,32 Å, Tl—Br 3,44 Å и Tl — J 3,62 Å, в полиморфных модификациях структурного типа NaCl расстояния составляют Tl—Cl 3,15 Å, Tl—Br 3,29 Å и Tl—J 3,47 Å. Для молекул галогенидов одновалентного таллия в парах соответствующие расстояния равны Tl—Cl 2,55 Å, Tl—Br 2,68 Å и Tl—J 2,87 Å. Здесь проявляется зависимость межатомных расстояний от координационного числа атомов таллия в соединениях с ионным характером связей. В кристаллах $TlJ_3$, также содержатся ионы $Tl^+$ и ионы $[J—J—J]^-$.

В трехвалентном состоянии в молекулах $TlCl_3$ и $TlBr_3$ атомы таллия образуют направленные треугольные $sp^2$-электронные связи и межатомные расстояния, характеризующие эти валентные состояния атомов таллия, равны Tl—Cl 2,33 Å и Tl—Br 2,46 Å. Отсюда видна зависимость межатомных расстояний ковалентных связей в молекулах $HgCl_2$ (2,29 Å) и $TlCl_3$ от степени заполнения *s—p*-валентной электронной оболочки атома металла. Атомы таллия в состоянии — $Tl^{+\delta}$ образуют ковалентные связи, соответствующие направленности *sp*-электронных связей, в линейных ионах $[ClTlC_6H_5]^+$ и $[H_3CTlCH_3]^+$. Сравнение межатомных расстояний Tl—Cl 2,27 Å $([Cl—Tl—C_6H_5])^+$ и Hg—Cl 2,29 Å (Cl—HgSCN) показывает, что атомы таллия образуют характерные прочные ковалентные связи, подобные связям атома ртути в молекулярных соединениях. Применение структурных характеристик позволяет связать химическое строение и реакционную способность подобных соединений таллия. К. А. Кочешков и А. Н. Несмеянов в своей обзорной работе [14] отмечают, что соединения типа $R_2TlCl$ (и $RTlCl_2$) наподобие ртутно-органических соединений вполне устойчивы к воде и воздуху, тогда как полное таллийорганическое соединение типа $R_3Tl$ значительное более реакционноспособно, а именно: окисляется кислородом воздуха, отщепляются водой фенильные радикалы и т. д. Таким образом наличие валентного состояния атома $—Tl^{+\delta}$ (*sp*) стабилизирует связи атомов таллия с атомами углерода арильных и алкильных радикалов.

Образование линейных комплексных ионов установлено также для атомов золота и серебра, например, в структуре $Cs_2Au_IAu_{III}Cl_6$, где расстояния Au—Cl в линейном ионе $[Cl—Au_I—Cl]^-$ равны 2,30 Å и в плоском ионе $\left[\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}\!>Au_{III}<\!\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\end{smallmatrix}\right]^-$ равны 2,41 Å.

Для атомов таллия в состоянии $Tl^{+3}$ известны комплексные соединения в которых атом таллия образует четыре связи, например в соединении $Tl[SC(NH_2)_2]_4NO_3$, структура которого еще недостаточно изучена для подтверждения $dsp^2$-электронных связей, но плоская конфигурация считается достаточно твердо установленной [15]

Конфигурация вышеуказанных тетра- и октаэдрических комплексных ионов таллия, например, в соединениях $Tl_ITl_{II}S_2$ и $Tl_{I3}Tl_{II}Cl_6$ определяется направленностью $sp^3$- и $sp^3d^2$-электронных связей.

По данным кристаллохимии неизвестны комплексные соединения ртути с участием $dsp^2$- и $sp^3d^2$-электронов в связях. Атомы кадмия образуют плоские комплексы (например, в структуре $K_2Cd(SCN)_4 \cdot 2H_2O$), что обусловлено более легким переходом атома кадмия в возбужденное состояние $dsp^2$.

Обсуждая вопросы основных валентных состояний атомов в химических соединениях в общем виде, необходимо учитывать и особенности взаимного влияния металла-комплексообразователя и сложного аддента.

Выражаю благодарность Г. С. Жданову за обсуждение работы, а также В. П. Глушковой и А. Н. Абрамовой за синтез соединений и определение пикнометрической плотности и З.П. Липиной за проведение рентгеносъемок.

## ВЫВОДЫ

1. Определены кристаллические структуры $TlX_3 \cdot 4H_2O (X=Cl, Br)$. Элементарные ячейке; $TlCl_3 \cdot 4H_2O$: $a = 12,29$; $b = 10,58$; $c = 6,44$ Å. $TlBr_3 \cdot 4H_2O$: $a = 12,77$. $b = 10,88$; $c = 6,68$ Å. Число весовых частиц в ячейке $z = 4$ Пикнометрическая и рентгенографическая плотности для хлорида $\sigma_x = 3,03$, $\sigma_п = 3,00$ Å и для бромида $\sigma_x = 3,69$ Å, $\sigma_п$— 3,65 Å и пространственная группа $D_{2h}^{16}$—$Pnma$.

2. Определена кристаллическая структура $[ClTlC_6H_5]Cl$. Элементарная ячейка: $a = 19,14$; $b = 5,77$; $c = 7,24$ Å; $\beta = 98°27'$; $z = 4$; плотности $\sigma_x = 2,96$; $\sigma_п = 2,96$. Пространственная группа $C_{2h}^3$ —$C2/m$.

3. Рассмотрены значение межмолекулярного радиуса атома водорода и природа водородной связи.

4. Рассмотрено химическое строение молекулярных и комплексных соединений таллия.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
26. V. 1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. З. В. Звонкова и Г. С. Жданов, Журн. физ. химии, **26**, 586, 1952.
2. З. В Звонкова, Журн. физ. химии, **26**, 1798, 1952.
3 Г. С. Жданов и В. В. Санадзе, Журн. физ. химии, **26**, 469, 1952.
4. I Watanable, M. Atoji, Journ. Chem. Soc., Japan, Pure, Chem. Sect., **71** 172 1950; I. Watanable, J. Saito, R. Shiono, M. Atoji. Abstracts of Papers First Congress of the International Union of Crystallography, Stockholm, 1948, стр. 30.
5. G. Hägg, B. Jerslev, Experientia, **2**, 495, 1946.
6. J. L. Hoard, Goldstein, Journ. Chem. Phys., **3**, 199, 1935.
7. H. M. Powell, A. F. Wells, Journ. Chem. Soc., **2**, 1008, 1935.
8 J. A A. Ketelaar, W. H. Haut, M. Moerel, D. Polder, Zs. Kristallogr. A., **101**, 367, 396, 1939.
9. H. Hahn, W. Klingler, Zs. anorg, Chem., **260**, 110, 1949.
10. H M. Powell, D. M. Crowfoot, Zs. Kristallogr., **87**, 370, 1934.
11. Г. С. Жданов и З. В. Звонкова, Усп. химии, **1**, 1, 1953.
12. А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков, Журн. физ. химии, **27**, 780, 1953.
13. W. Cochran, Acta Cryst., **4**, 81, 1951.
14. К. А Кочешков и А. Н. Несмеянов, Синтетические методы в области металлоорганических соединений элементов 3 группы, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1945.
15. E. G. Cox, A. J. Sporter, W. Wardlaw, Journ. Chem. Soc., 1886, 1938.

# КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА С УГЛЕМ И ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН

*В. А. Европин, Н. В. Кулькова и М. И. Темкин*

Реакция восстановления $CO_2$ углем

$$CO_2 + C = 2CO \tag{1}$$

широко используется в технике. Она исследовалась в многочисленных работах. Лэнгмюром [1] было установлено, что в определенных условиях взаимодействие $CO_2$ с C приводит к образованию одной молекулы CO и адсорбированного атома кислорода или адсорбированной молекулы CO:

$$CO_2 + C = (CO) + CO, \tag{2}$$

где (CO) обозначает адсорбированную окись углерода. Д. А. Франк-Каменецкий и А. Ф. Семечкова [2, 3], изучавшие кинетику реакции (1), пришли к выводу, что реакция (1) слагается из стадии (2), протекающей в прямом и обратном направлениях, и стадии обратимой десорбции CO:

$$(CO) = CO. \tag{3}$$

Ими было предложено кинетическое уравнение вида:

$$\omega = \frac{l_1 p_{CO_2}}{1 + l_2 p_{CO_2} + l_3 p_{CO}}, \tag{4}$$

где $\omega$ — скорость реакции, $p_{CO_2}$ и $p_{CO}$ — парциальные давления $CO_2$ и CO, $l_1$, $l_2$ и $l_3$ — постоянные. Уравнение (4) было выведено ими из условий стационарного течения реакции (1) на однородной поверхности угля через стадии (2) и (3). Уравнение (4) было впоследствии вновь предложено Гадсби, Лонгом и др. [4], которые вывели его из тех же предположений о характере поверхности, но на основании несколько иных представлений о механизме реакции. Они различают адсорбированный на поверхности угля кислород и адсорбированную окись углерода.

Как авторы уравнения (4), так и другие исследователи отмечают, что это уравнение не вполне согласуется с опытными данными. Эти расхождения приписываются неоднородности поверхности угля [3], однако в литературе не имеется количественной трактовки кинетики реакции (1), учитывающей неоднородность поверхности.

Ниже излагаются результаты изучения кинетики реакции (1). Для получения дополнительных данных о механизме реакции использован метод меченых атомов — измерена скорость изотопного обмена кислородом между двуокисью углерода и окисью углерода на поверхности угля.

## РЕАКЦИЯ $CO_2$ С УГЛЕМ

Кинетика восстановления двуокиси углерода углем изучалась в проточной установке (рис. 1). Двуокись углерода, поступавшая в установку из баллона, проходила через трубку *2* с восстановленной медью и окисью меди, где она очищалась от кислорода и горючих примесей. Трубка нагревалась нихромовой спиралью до 400—450°С. Водяной пар вымораживался в ловушке с силикагелем *3*, помещенной в смесь ацетона и твердой двуокиси углерода. Далее газ через реометр *4* поступал в кварцевый реакционный сосуд *1*, который состоял из змеевика для предварительного подогрева газа, длиной около 300 см, вертикальной трубки с решеткой внизу и кармана для термопары

по оси трубки. В трубку помещали 12—17 г угля (высота слоя 10—15 см). Сосуд *1* обогревался в тигельной печи. Температура измерялась платино-платинородиевой термопарой, включенной в цепь потенциометра. Колебания температуры составляли ±2°. Через реакционный сосуд газовая смесь просасывалась насосом. Для определения содержания CO в газе после реакционного сосуда газовая смесь определенное время пропускалась через прибор для анализа, где окись углерода, образованная при реакции, окислялась иодноватым ангидридом в трубке *8*, нагреваемой наружной спиралью до 150°C. Выделившийся иод конденсировался в ловушке с насадкой *9*. Ловушка помещалась в смесь ацетона с твердой двуокисью углерода. После отбора газовой пробы, для того чтобы перегнать весь иод из окислительной колонки в ловушку, прибор для анализа продувался сухим азотом. Затем ловушка с сконденсированным иодом снималась,

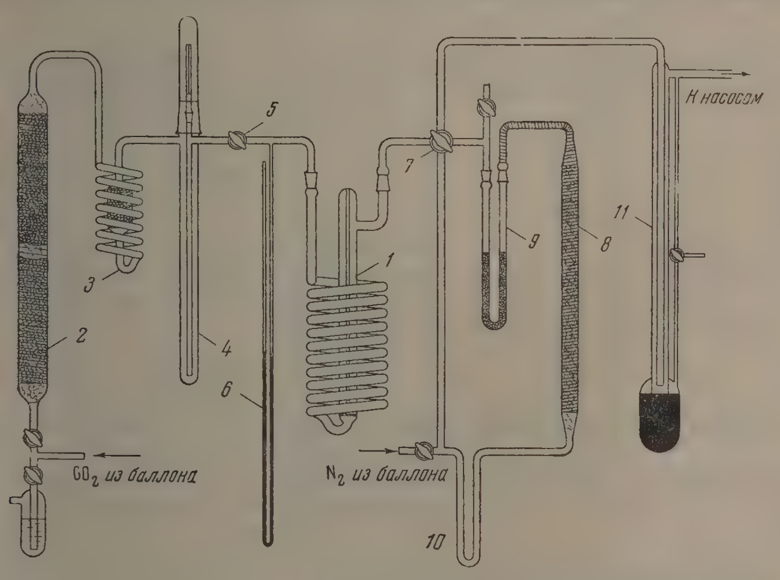



Рис. 1. *1* — реакционный сосуд; *2* — трубка для очистки $CO_2$; *3* — ловушка с силикагелем; *4* — реометр; *5* и *7* — краны; *6* — манометр; *8* — окислительная колонка; *9* и *10* — ловушки; *11* — ртутный затвор

и количество иода определялось титрованием гипосульфитом. Точность анализа составляла $5 \cdot 10^{-6}$ моля или около 0,1 см³ окиси углерода. В конце системы имелся ртутный затвор *11* с переменным уровнем жидкости для регулировки давления в установке.

В опытах применялся практически беззольный бакелитовый уголь, приготовленный из химически чистых фенола и формальдегида. Уголь, полученный обжигом бакелита, обрабатывался двуокисью углерода при 500° во вращающейся печи в течение 12 час. Содержание золы в угле было равно 0,064%. Перед опытом уголь подвергался откачке при 950°C до $10^{-3}$ мм рт. ст. в течение 10—12 час. Удельные поверхности образцов угля, измеренные адсорбцией метиленового голубого, составляли для исходного угля 2,2 м²/г и для реагировавшего с $CO_2$ 155 час.—3,7 м²/г. Измерения поверхности по низкотемпературной адсорбции азота [5] показали значительно большее увеличение поверхности по мере выгорания угля: с 24 м²/г для свежего угля до 300 м²/г для реагировавшего с углекислотой 155 час. Этот результат можно объяснить, если принять, что вследствие относительно большой величины молекул метиленового голубого они не способны проникать в тонкие микропоры. Резкое увеличение поверхности угля, измеренной по адсорбции азота, объясняется тем, что при взаимодействии с углекислотой открываются новые, ранее закрытые микропоры. Это явление известно под названием активации угля и широко используется в практике. Приведенные результаты согласуются с выводами работы М. М. Дубинина и Е. Д. Завериной [6], посвященной изучению активации бакелитового угля углекислотой.

Наши опытные данные по кинетике реакции $CO_2$ с углем показывают, что по мере выгорания угля скорость реакции увеличивается пропорционально поверхности, измеряемой адсорбцией метиленового голубого. Эти результаты заставляют предположить, что в реакции принимает участие не вся поверхность угля, а в основном только поверхность сравнительно крупных пор, доступных молекулам метиленового голубого. В тонких же порах, повидимому, имеет место настолько резкое диффузионное торможение процесса, что реакцию в этих порах можно не учитывать. В дальней-

ших кинетических расчетах поверхность, измеренная по адсорбции метиленового голубого, принята за реакционную поверхность. Промежуточные значения поверхности, отвечающие отдельным опытам, были определены интерполяцией.

При изучении скорости восстановления двуокиси углерода углем определялась зависимость выхода окиси углерода от скорости потока двуокиси углерода через слой угля, начального давления ее и температуры. Скорость реакции $\omega$ измеряется количеством $CO_2$, реагирующим за единицу времени на единице поверхности угля:

$$\omega = \frac{dN}{ds}, \tag{5}$$

где $dN$ — количество $CO_2$, прореагировавшей за единицу времени на поверхности $ds$. Обозначим через $m$ число молей $CO_2$, поступающих в зону реакции за время $t$, и через $x$ — степень превращения $CO_2$, тогда

$$dN = \frac{m}{t}\,dx.$$

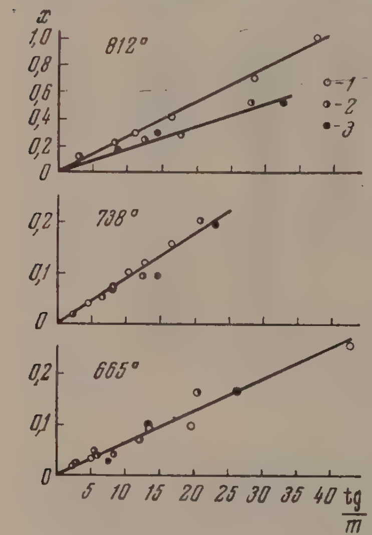


Рис. 2. *1* — зерна 0,7 мм; *2* — зерна 4,0 мм; *3* — зерна 6,0 мм

Поверхность угля можно представить как произведение удельной поверхности $\sigma$ и массы угля $g$. Тогда уравнение (5) примет вид

$$\omega = \frac{m}{t\sigma}\frac{dx}{dg}. \tag{6}$$

Величину $t\sigma g/m$ будем в дальнейшем называть удельным временем реакции.

Уравнение (5) не содержит обычно применяемой в расчетах скоростей гетерогенных реакций величины «время контакта», под которым понимается время пребывания газа в объеме между зернами твердого тела и в его порах, так как для гетерогенной реакции это понятие не оправдано физически — гетерогенная реакция протекает не в объеме между зернами твердого компонента реакции, а на поверхности его.

Опытам по кинетике взаимодействия $CO_2$ с углем предшествовало изучение зависимости скорости реакции от размеров зерен угля, имевшее целью выявление границы кинетической и диффузионной областей протекания реакции.

Эти опыты были проведены при атмосферном давлении и температурах 665, 738 и 812° С на зернах со средним размером 6; 4 и 0,7 мм при каждой температуре. Результаты представлены на рис. 2, где дана зависимость степени превращения $CO_2$, $x$ (в процентах), от величины $tg/m$. Как видно из графика, при температурах 665 и 738°С не наблюдается какого-либо влияния размера зерен на скорость реакции, в то время как при 812° С скорость реакции на зернах размером 4 и 6 мм меньше, чем на зернах размером 0,7 мм, что свидетельствует о наличии диффузионного торможения.

Как показывает приблизительный расчет, разность концентраций $CO_2$ и $CO$ в объеме и у наружной поверхности зерен угля не превышает 0,01%. Следовательно, внешняя диффузия не могла тормозить реакцию, а наблюдаемый эффект следует приписать диффузионному торможению в порах угля. Из рис. 2 видно, что при 812° С скорость реакции на крупных зернах составляет примерно 70% от скорости на мелких зернах. Отсюда можно получить, что эффективная толщина слоя, участвующего в реакции при 812° С, равна примерно 1—2 мм. Для того чтобы получить закономерности химического взаимодействия углекислоты с углем без осложнений,

язанных с диффузией, опыты проводились при температурах не выше 0° С, с зернами размером 1—2 мм.

Зависимость выхода окиси углерода от удельного времени реакции зучалась при температурах 700, 725, 750 и 780° С. При 750° опыты про- одились при давлениях углекислоты 700, 500, 300, 200 и 91,5 мм рт. ст. асход $CO_2$ варьировался в пределах от 0,01 до 0,25 моля в час. Для того тобы измерить скорости реакции при низких концентрациях $CO_2$, был роведен ряд опытов с $CO_2$, разбавленной азотом. Общее давление в этих пытах составляло 730 мм рт. ст., а концентрация $CO_2$ 12,5% ($p_{CO_2}$= 91, 5 мм). Кроме того, некоторые опыты при $p_{CO_2} = 200$ мм рт. ст. были про- едены как с чистой $CO_2$, так и со месью двуокиси углерода и азота $CO_2$ 38,2%, $N_2$ 61,8%) при общем давле- ии 520 мм рт. ст. Результаты этих опы- ов полностью согласуются между собой.

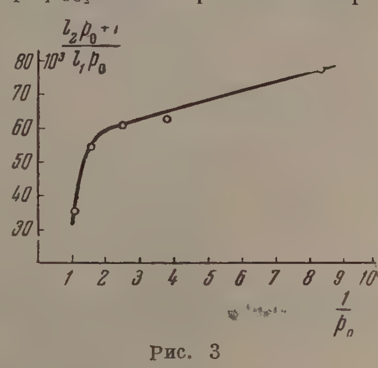


Рис. 3

Подавляющее большинство опытов роводились в условиях, когда сте- ень превращения $CO_2$, достигнутая в пыте, не превышала 2—3%. Концент- ация CO на выходе из слоя угля состав- яла 5—6% от ее равновесного количе- тва при условиях опыта. Поэтому при бработке экспериментальных резуль- атов можно было пренебречь скоростью братной реакции, изменением объема результате образования CO и изменением парциального давления $CO_2$ ходе реакции.

Полученные кинетические данные были сопоставлены с уравнением 4), которое при указанных упрощениях и с учетом уравнения (6), ринимает вид:

$$\frac{m}{t\sigma}\frac{dx}{dg} = \frac{l_1 p_0}{1 + l_2 p_0 + 2 l_3 p_0 x}, \tag{4a}$$

де $p_0$ — начальное значение парциального давления $CO_2$. Интегриро- ание уравнения (4а) дает

$$\left(\frac{1}{l_1 p_0} + \frac{l_2}{l_1}\right) x + \frac{l_3}{l_1} x^2 = \frac{t\sigma g}{m}. \tag{7}$$

начения коэффициента при $x$ в уравнении (7) были вычислены из пытных данных, относящихся к различным величинам $t\sigma g/m$ при дан- ом $p_0$, по способу наименьших квадратов. Значения $\left(\frac{1}{l_1 p_0} + \frac{l_2}{l_1}\right)$, относя- иеся к различным $1/p_0$, отложенные графически в зависимости от $/p_0$, должны дать прямую линию, если выполняется уравнение ). Соответствующий график для опытов при 750° С дан на рис. 3. ак видно, прямолинейная зависимость не имеет места. Таким образом равнение (4) не удовлетворяет опытным данным.

Наши экспериментальные данные могут быть переданы эмпирическим равнением вида

$$\omega = k\frac{p_{CO_2}^{r}}{p_{CO}^{q}}, \tag{8}$$

де $r$ и $q$ — порядок реакции по соответствующим компонентам. Интег- ирование при указанных выше упрощениях дает выражение

$$\frac{1}{1+q}\, x^{1+q} = \frac{k}{2^q}\, p_0^{r-q}\, \frac{t\sigma g}{m}$$

ли

$$\lg x = \frac{1}{1+q}\lg\frac{k(1+q)}{2^q}\, p_0^{r-q} + \frac{1}{1+q}\cdot\lg\frac{t\sigma g}{m}. \tag{9}$$

Значения $1/1 + q$, рассчитанные методом наименьших квадратов по ура нению (9) из опытов при различных удельных временах реакции и п стоянных температуре и начальном давлении $CO_2$, лежат в предел 0,76—0,86, со средним зн чением 0,81. Отсюда $q$ 0,24. Приняв эту велич ну и сопоставляя опыт при различных $p_0$, мож при помощи уравнения ( рассчитать порядок реа ции по двуокиси углерод Расчет по данным опыт при 750° C дает $r = 0{,}5$

Графически результат представлены на рис. 4 5. На графиках величин $t\sigma g/m$ даны в час м²/мол а $x$ — в долях от исхо ного количества $CO_2$. То ки представляют экспер ментальные результаты,

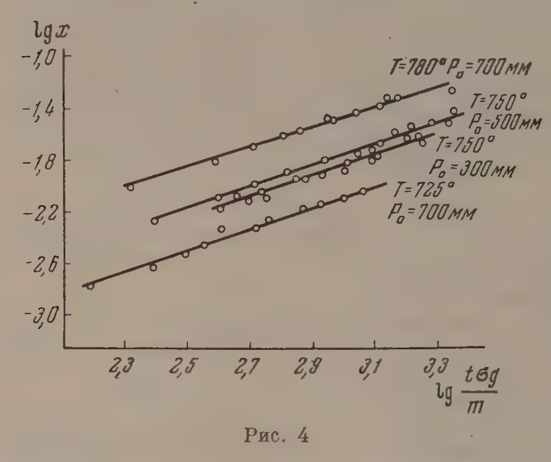



Рис. 4

прямые проведены по уравнению

$$\omega = k \frac{p_{CO_2}^{0,52}}{p_{CO}^{0,24}} \qquad (1($$

со средними для данной температуры значениями $k$. Светлые точки от носятся к опытам, проведенным с чистой $CO_2$, заштрихованные — с CO

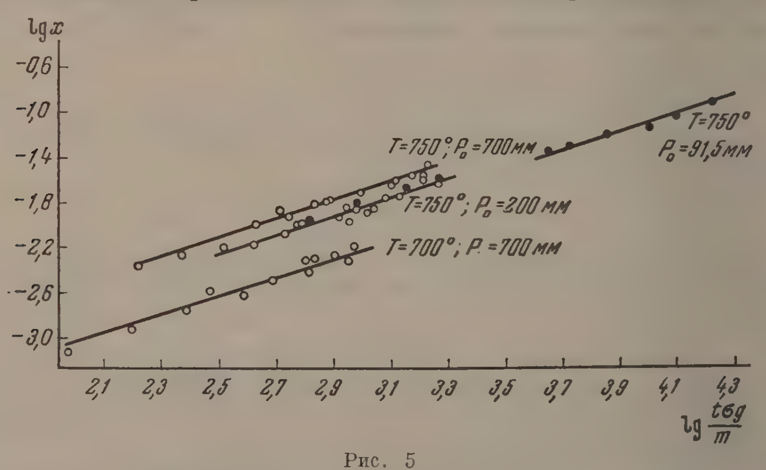



Рис. 5

разбавленной азотом. Как видно из графиков, опытные данные хорош согласуются с эмпирическим уравнением (10).

Значения $k$ при различных температурах передаются уравнением

$$k = 4{,}32 \cdot 10^7 e^{-59600/RT}$$

($\omega$ в единицах моль/м² час, давления в атмосферах).

## ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ $CO_2$ И CO НА УГЛЕ

Протекание обратимой реакции (1) в прямом и обратном направления независимо от ее механизма, должно приводить к обмену кислород между $CO_2$ и окисью углерода, который может быть обнаружен метод

еченых атомов. Если реакция (1) происходит в одном акте, то обусловленная ею полная скорость обмена кислородом должна равняться скорости осстановления $CO_2$ углем. Как уже отмечалось, механизм реакции (1), редложенный рядом авторов, включает в себя в качестве одной из стадий еакцию (2), которая даже в отсутствие реакции (3) должна обуславливать обмен кислородом между $CO_2$ и CO. Поэтому при стадийном механизме реакции (1) скорость обмена атомами кислорода между CO и $CO_2$ может превышать скорость реакции (1).

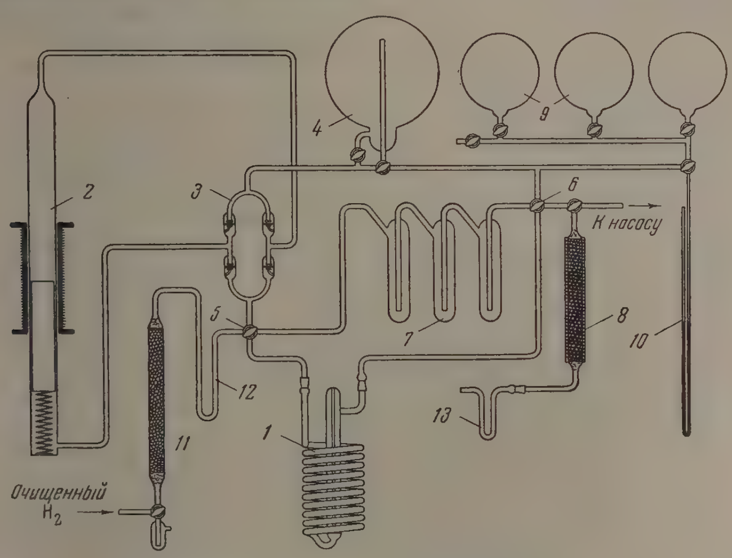



Рис. 6. *1* — реакционный сосуд; *2* — циркуляционный насос; *3* — клапаны; *4* — дополнительный объем; *5* и *6* — четырехходовые краны; *7* — ловушки, *8* — катализатор гидрирования; *9* — колбы для хранения исходных газов; *10* — манометр; *11* — трубка с $CaCl_2$; *12* — ловушка для осушки водорода; *13* — приемник воды после гидрирования

При изучении обмена кислородом между $CO_2$ и CO был использован стабильный изотоп $O^{18}$. Обмен изучался на таком же беззольном бакелитовом угле, на каком была изучена кинетика реакции (1). Для того чтобы протекание реакции (1) не меняло концентраций CO и $CO_2$ в газовой фазе, обмен изучался при равновесных в условиях опыта концентрациях CO и $CO_2$. Методика опытов и получение CO и $CO_2$, обогащенных $O^{18}$, были аналогичны примененным ранее [7] при изучении обмена $O^{18}$ между CO и $CO_2$ на катализаторе $Fe_3O_4$. Схема установки показана на рис. 6.

Установка представляла собой циркуляционный контур, включающий реакционный сосуд *1* с углем. Конструкция реакционного сосуда, способ его обогрева и контроль температуры описаны выше. В откачанную систему из колб *9* вводились исходные газы, система соединялась с сосудом *1*, нагретым до нужной температуры, и включался циркуляционный насос *2* на определенное время. После окончания опыта реакционный сосуд отключался от системы, а в цикл включались ловушки *7*, охлаждаемые жидким воздухом, в которых вымораживалась $CO_2$. Затем оставшаяся CO разбавлялась водородом и гидрировалась на никелевом катализаторе в трубке *8* при 350—400°C с образованием $H_2O$ и $CH_4$. Вода улавливалась в охлаждаемой ловушке *13*. По окончании гидрирования CO, $CO_2$ испарялась в токе водорода и также гидрировалась. Концентрация $O^{18}$ в полученных пробах воды определялась по ее плотности, измерявшейся поплавковым методом; точность анализа составляла $\pm 5\gamma$ ($1\gamma = 10^{-6}$ г/см³). Опыты по обмену проводились при постоянном давлении около 600 мм рт. ст. и температурах 500, 550, 600, 700 и 750°C. Объем газовой смеси в установке составлял 0,7 л, количество угля около 1 г. Исходный избыток $O^{18}$, измеряемый приростом плотности воды, составлял в $CO_2$ 625 $\gamma$, в CO 785 $\gamma$.

Контрольными опытами было установлено, что при 800° С не происхо дил гомогенный обмен между $CO_2$ и CO или обмен на стенках реакцион ного сосуда. Измерялись скорости реакций:

$$COO^{18} + CO = COO + CO^{18} \quad (11)$$

и

$$COO + CO^{18} = COO^{18} + CO. \quad (12)$$

Наблюдаемая скорость изотопного обмена определяется полной скоростью обмена кислородом (т. е. скоростью, которая наблюдалась бы, если бы все атомы кислорода в одном из газов были меченые, а в другом нормаль ные) и долей меченых атомов. В табл. 1 приведены результаты опытов по обмену при 700 и 750°.

При 500° обмен не заметен. При 550 и 600° скорость обмена близка к скорости при 700 и 750°.

Таблица 1

| Темпера-тура, °C | Исходный компонент обогащ. $O^{18}$ | Длительность опыта, часы | Избыток плотности воды после обмена | | Полная скорость обмена $\omega^* \cdot 10^4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\Delta d_{CO_2}$, $\gamma$ | $\Delta d_{CO}$, $\gamma$ | |
| 750 | $CO_2$ | 2,5 | 524 | 50 | 1,93 |
| 750 | $CO_2$ | 5 | 515 | 46 | 1,00 |
| 750 | $CO_2$ | 7 | 523 | 61 | 0,75 |
| 750 | $CO_2$ | 9 | 477 | 75 | 0,86 |
| 750 | $CO_2$ | 9 | — | 122 | 1,98 |
| 700 | $CO_2$ | 5 | 524 | 73 | 1,53 |
| 700 | CO | 7 | 93 | 406 | 1,81 |
| 700 | $CO_2$ | 10 | 490 | 99 | 1,11 |
| 700 | $CO_2$ | 13 | 548 | 78 | 0,5 |
| 700 | CO | 15 | 90 | 688 | 0,86 |

Полные скорости обмена $\omega^*$ рассчитаны по уравнению первого порядка:

$$\omega^* = \frac{m}{t\sigma g} \frac{\ln \frac{y_0}{y - z}}{\left(1 + \frac{2p_{CO_2}}{p_{CO}}\right)}. \quad (13)$$

Здесь $y$— доля атомов $O^{18}$ в углекислоте, избыточных сверх нормального изотопного состава, $z$— соответствующая величина для окиси углерода, $y_0$—начальное значение $y$. Уравнение (13) относится к реакции (11), для реакции (12) $\frac{y_0}{y - z}$ заменяется на $\frac{z_0}{z - y}$. Удельная поверхность $\sigma$ применялась та же, что в расчетах скорости реакции (1).

Концентрации $O^{18}$ в $CO_2$ и CO после опытов выражены пропорциональными им величинами избытка плотности воды, полученной гидрированием газов $\Delta d_{CO_2}$ и $\Delta d_{CO}$. Точность полученных результатов невелика, поэтому они могут быть использованы только для суждения о порядке величины скорости обмена. Повидимому, главным источником ошибок является то обстоятельство, что на поверхности угля удерживается кислород в количествах, которыми нельзя пренебречь в сравнении с количеством кислорода в газовой фазе при опытах. Специальный опыт, выполненный аналогично описанным в течение 9 час. при температуре 750° С с той лишь разницей, что газовая смесь имела нормальный изотопный состав, а на угле был предварительно проведен обычный опыт по обмену, показал увеличение плотности воды после гидрирования газов, на 35 $\gamma$. Эта величина сравнима с получавшимися в опыте по обмену.

Сопоставление скорости обмена кислородом между $CO_2$ и CO $\omega^*$ со скоростью реакции (1) в прямом направлении, рассчитанной по эмпирическому уравнению (10) для условий, при которых изучался обмен, показывает, что при 750° С обмен протекает в 49 раз быстрее реакции, а при температуре 700° С — в 122 раза. Расчет скорости реакции (1) в равновесной системе включает некоторую экстраполяцию, однако ошибка, связанная с этим, и неточность измерения скоростей обмена не могут повлиять на вывод о том, что скорость обмена во много раз превышает скорость реакции.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соотношение скоростей реакции $CO_2$ с углем и изотопного обмена подтверждает стадийный механизм реакции (1), предложенный Д. А. Франк-Каменецким. Однако, как было показано выше, отвечающее этому механизму уравнение (4) не передает количественно кинетику реакции. Вывод этого уравнения, данный Д. А. Франк-Каменецким, использует лэнгмюровскую трактовку кинетики реакции на поверхностях, предполагающую однородность поверхности и отсутствие взаимодействия адсорбированных частиц.

Между тем в ряде работ была установлена резкая зависимость энергии связи кислорода с поверхностью угля от степени покрытия поверхности. Об этом говорят измерения теплот адсорбции на угле [8], электрохимическое поведение угольного электрода с адсорбированными на нем атомами кислорода [9], адсорбционные измерения [10, 11] и др.

Учет неоднородности поверхности или сил взаимодействия в адсорбированном слое позволяет истолковать дробные показатели степени в кинетических уравнениях [12]. Поскольку для реакции углекислоты с углем опыт дает уравнение с дробными показателями степени, естественно предположить, что использование представления о неоднородости поверхности или о взаимодействии адсорбированных частиц позволит истолковать кинетику реакции. В дальнейшем использовано представление о неоднородности поверхности. Учет сил взаимодействия адсорбированных частиц на однородной поверхности приводит в ряде случаев к результатам, близким к тем, которые получаются на основе представления о неоднородности поверхности.

Подобно Д. А. Франк-Каменецкому, мы не будем различать адсорбированный на угле кислород и адсорбированную на угле CO. В пользу этого говорят результаты недавней работы Эйшенса [13], который показал, что при хемосорбции CO происходит диссоциация на атомы C и O, связываемые поверхностью.

Различные места неоднородной поверхности характеризуются различной энергией связи адсорбированной окиси углерода с поверхностью и различными константами скоростей отдельных стадий. Будем считать, что к процессу на каждом сорте мест поверхности применимы представления о механизме реакции, развитые Д. А. Франк-Каменецким, и соответствующее кинетическое уравнение. Предположим также, что величины, характеризующие свойства различных мест поверхности, принимают значения, образующие непрерывный ряд в определенном интервале. Пронумеруем мысленно места поверхности в порядке убывания величины энергии адсорбции окиси углерода, обозначив через $s$ отношение номера места к общему числу мест на единице поверхности. Величина $s$ будет переменной интегрирования при вычислении суммарной скорости реакции. Очевидно, $s$ должно меняться от 0 до 1.

В зависимости от характера неоднородности поверхности энергия адсорбции молекулы CO является той или иной убывающей функцией $s$. Будем считать, что в ходе реакции устанавливается стационарный характер неоднородности. В отношении этой стационарной неоднородности сделаем

простейшее предположение, что энергия адсорбции $\varepsilon$ зависит от $s$ линейно:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - Cs, \tag{14}$$

где $\varepsilon^0$ — максимальное значение $\varepsilon$, отвечающее $s = 0$, $C$ — постоянная. Уравнение (14) согласуется с характером неоднородности поверхности бакелитового угля, вытекающим из электрохимических данных [9].

Обозначим через $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ и т. д. константы скорости отдельных стадий на данном сорте мест в соответствии со схемой

$$CO_2 + C \underset{\varkappa_2}{\overset{\varkappa_1}{\rightleftarrows}} (CO) + CO, \tag{15}$$

$$CO) \underset{\varkappa_4}{\overset{\varkappa_3}{\rightleftarrows}} CO. \tag{16}$$

Величины $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ и $\varkappa_4$ являются функциями $s$. Естественно предположить, что $\varkappa_1$ и $\varkappa_4$ убывают при уменьшении $\varepsilon$, а $\varkappa_2$ и $\varkappa_3$ растут. Примем, что изменение энергии активации при переходе от одного места поверхности к другому составляет некоторую долю от измерения энергии адсорбции $\varepsilon$. Для энергий активации $A_1$, $A_2$, $A_3$ и $A_4$, отвечающих константам $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ и т. д., это дает зависимости:

$$A_1 = A_1^0 + \alpha Cs, \tag{17}$$

$$A_2 = A_2^0 - \beta Cs, \tag{18}$$

$$A_3 = A_3^0 - \beta' Cs, \tag{19}$$

$$A_4 = A_4^0 + \alpha' Cs. \tag{20}$$

Здесь $\alpha$, $\beta$, $\beta'$ и $\alpha'$ — положительные постоянные, меньшие единицы, $A_1^0$ — значение $A_1$, при $s = 0$ и т. д. Так как разность энергий активации прямого и обратного процесса должна равняться тепловому эффекту, должны соблюдаться равенства

$$\alpha + \beta = 1, \tag{21}$$

$$\alpha' + \beta' = 1. \tag{22}$$

Если считать, что предэкспоненциальные факторы уравнения Аррениуса для всех мест поверхности одинаковы, то из уравнений (17) — (20) следует, что зависимость $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ и $\varkappa_4$ от $s$ передается уравнениями:

$$\varkappa_1 = \varkappa_1^0 e^{-\alpha f s}, \tag{23}$$

$$\varkappa_2 = \varkappa_2^0 e^{\beta f s}, \tag{24}$$

$$\varkappa_3 = \varkappa_3^0 e^{\beta' f s}, \tag{25}$$

$$\varkappa_4 = \varkappa_4^0 e^{-\alpha' f s}, \tag{26}$$

где $f = C/RT$, $\varkappa_1^0$ — значения $\varkappa_1$ при $s = 0$ и т. д.

Таким образом константы скорости различных процессов выражены как функции общего параметра $s$. Рассмотрим группу мест, отвечающую значениям $s$, лежащим в узких пределах от $s$ до $s + ds$. Для них можно считать $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa_3$ и $\varkappa_4$ одинаковыми, так что эта группа мест эквивалентна однородной поверхности. При стационарном ходе процесса слагаемое, вносимое данной группой мест в общую скорость реакции, равно

$$d\omega = [\varkappa_3\eta - \varkappa_4 p_{CO}(1 - \eta)]\, ds \tag{27}$$

где $\eta$ — степень покрытия окисью углерода мест данной группы. Условие стационарности

$$\varkappa_1 p_{CO_2}(1 - \eta) + \varkappa_4 p_{CO}(1 - \eta) = \varkappa_2 p_{CO}\eta + \varkappa_3\eta \tag{28}$$

дает

$$\eta = \frac{\varkappa_1 p_{CO_2} + \varkappa_4 p_{CO}}{\varkappa_2 p_{CO} + \varkappa_3 + \varkappa_1 p_{CO_2} + \varkappa_4 p_{CO}} \tag{29}$$

и

$$1 - \eta = \frac{\varkappa_2 p_{CO} + \varkappa_3}{\varkappa_2 p_{CO} + \varkappa_3 + \varkappa_1 p_{CO_2} + \varkappa_4 p_{CO}}. \tag{30}$$

Поэтому

$$d\omega = \frac{\varkappa_1 \varkappa_3 p_{CO_2} - \varkappa_2 \varkappa_4 p_{CO}^2}{\varkappa_3 + \varkappa_1 p_{CO_2} + (\varkappa_2 + \varkappa_4) p_{CO}} ds. \tag{31}$$

Рассматривая наблюдаемую скорость реакции $\omega$ как разность скорости прямой реакции $\omega_1$ и скорости обратной реакции $\omega_2$, можно написать

$$\omega_1 = \int_0^1 \frac{\varkappa_1 \varkappa_3 p_{CO_2}}{\varkappa_3 + \varkappa_1 p_{CO_2} + (\varkappa_2 + \varkappa_4) p_{CO}} ds, \tag{32}$$

$$\omega_2 = \int_0^1 \frac{\varkappa_2 \varkappa_4 p_{CO}^2}{\varkappa_3 + \varkappa_1 p_{CO_2} + (\varkappa_2 + \varkappa_4) p_{CO}} ds. \tag{33}$$

Подставляя в уравнения (32) и (33) $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ и т. д. по уравнениям (23) — (26), получаем выражения для скорости прямой и обратной реакции. Для упрощения интегрирования примем, что $\alpha = \alpha'$ (и, следовательно, $\beta = \beta'$). Тогда получаем, что

$$\omega_1 = \int_0^1 \frac{\dfrac{\varkappa_1^0 \varkappa_3^0 p_{CO_2}}{\varkappa_3^0 + \varkappa_2^0 p_{CO}} e^{-\alpha f s}}{1 + \dfrac{\varkappa_1^0 p_{CO_2} + \varkappa_4^0 p_{CO}}{\varkappa_3^0 + \varkappa_2^0 p_{CO}} e^{-fs}} ds. \tag{34}$$

Введем обозначение

$$u = \frac{\varkappa_3^0 + \varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_1^0 p_{CO_2} + \varkappa_4^0 p_{CO}} e^{fs}. \tag{35}$$

Сопоставление с уравнениями (29) и (30) показывает, что

$$u = \frac{1 - \eta}{\eta}. \tag{36}$$

Используя подстановку (35), получаем из уравнения (34)

$$\omega_1 = \frac{\varkappa_1^0 \varkappa_3^0 p_{CO_2}}{\varkappa_3^0 + \varkappa_2^0 p_{CO}} \left( \frac{\varkappa_3^0 + \varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_1^0 p_{CO_2} + \varkappa_4^0 p_{CO}} \right)^{\alpha} \frac{1}{f} \int_{u_0}^{u_1} \frac{u^{-\alpha}}{1 + u} du. \tag{37}$$

Пределы интегрирования $u_0$ и $u_1$ определим следующим образом: примем, что реакция протекает в области средних покрытий поверхности окисью углерода и что интервал неоднородности поверхности велик, т. е. что $f = C/RT \gg 1$. В таком случае сильно адсорбирующие места будут практически полностью покрыты CO, а наиболее слабо адсорбирующие — практически свободны от CO, т. е. приближенно $\eta_0 = 1$ и $\eta_1 = 0$, где $\eta_0$ и $\eta_1$ значения $\eta$ при $s = 0$ и $s = 1$. В таком случае из уравнения (36) следует, что $u_0 = 0$ и $u_1 = \infty$. Как известно

$$\int_0^\infty \frac{u^{-\alpha}}{1 + u} du = \int_0^\infty \frac{u^{\beta - 1}}{1 + u} du = \frac{\pi}{\sin \beta\pi}.$$

Так как $\alpha\pi + \beta\pi = \pi$, то $\sin\alpha\pi = \sin\beta\pi$. Таким образом мы получаем

$$\omega_1 = \frac{1}{f}\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}\frac{\varkappa_1^0\varkappa_3^0 p_{CO_2}}{\left(\varkappa_3^0 + \varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{1-\alpha}\left(\varkappa_1^0 p_{CO_2} + \varkappa_4^0 p_{CO}\right)^{\alpha}}. \quad (38)$$

Уравнение (38) дает скорость реакции $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ на неоднородной поверхности при средних покрытиях поверхности окисью углерода.

Соответствующее уравнение для скорости обратной реакции $2CO \rightarrow CO_2 + C$:

$$\omega_2 = \frac{1}{f}\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}\frac{\varkappa_2^0\varkappa_4^0 p_{CO}^2}{\left(\varkappa_3^0 + \varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{1-\alpha}\left(\varkappa_1^0 p_{CO_2} + \varkappa_4^0 p_{CO}\right)^{\alpha}}, \quad (39)$$

может быть получено аналогичным путем из уравнения (33). При равновесии $\omega_1 = \omega_2$; следовательно,

$$\frac{\varkappa_1^0\varkappa_3^0}{\varkappa_2^0\varkappa_4^0} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = K, \quad (40)$$

где $K$ — константа равновесия реакции (1).

Приведенный вывод кинетического уравнения для реакции углекислоты с углем имеет много общего с предложенными ранее выводами кинетических уравнений процессов на неоднородных поверхностях [12, 14]. Основное отличие настоящего вывода в том, что здесь не предполагается установление равновесия в ходе реакции по отношению к некоторым ее стадиям, как это делалось ранее для упрощения.

Уравнение для скорости обмена может быть получено из тех же представлений, какие были использованы для вывода уравнений (38) и (39). Процесс

$$COO^{18} + CO \rightarrow COO + CO^{18}$$

складывается из реакций

$$COO^{18} + C \xrightarrow{\varkappa_1} (CO) + CO^{18}, \quad (41)$$

$$(CO) + CO \xrightarrow{\varkappa_2} COO + C. \quad (42)$$

Вклад группы мест, близких друг к другу по величине параметра $s$, в полную скорость обмена

$$d\omega^* = \varkappa_1 p_{CO_2}(1 - \eta)\, ds. \quad (43)$$

В условиях равновесия

$$\eta = \frac{\varkappa_1 p_{CO_2}}{\varkappa_1 p_{CO_2} + \varkappa_2 p_{CO}}. \quad (44)$$

Таким образом

$$\omega^* = \int_0^1 \frac{\varkappa_1 p_{CO_2}\varkappa_2 p_{CO}}{\varkappa_1 p_{CO_2} + \varkappa_2 p_{CO}}\, ds. \quad (45)$$

Проводя вычисление подобно предыдущему, для области средних покрытий поверхности получаем

$$\omega^* = \frac{1}{f}\frac{\pi}{\sin\alpha\pi}(\varkappa_1^0 p_{CO_2})^{\beta}(\varkappa_2^0 p_{CO})^{\alpha}. \quad (46)$$

Это уравнение было получено ранее для изотопного обмена на $Fe_3O_4$ [7].

Сравним полную скорость изотопного обмена кислородом между $CO_2$ и $CO$ на угле со скоростью реакции $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ в условиях равно-

…сия. Уравнения (46) и (38) дают

$$\frac{\omega^*}{\omega_1}=\frac{\left(\varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{\alpha}\left(\varkappa_3^0+\varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{\beta}\left(\varkappa_4^0 p_{CO}\right)^{\alpha}}{\left(\varkappa_1^0 p_{CO_2}\right)^{\alpha}\varkappa_3^0}\left(1+\frac{\varkappa_1^0 p_{CO_2}}{\varkappa_4^0 p_{CO}}\right)^{\alpha}.$$

Из уравнения (40) следует, что

$$\frac{\varkappa_1^0 p_{CO_2}}{\varkappa_4^0 p_{CO}}=\frac{\varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_3^0}.$$

Таким образом

$$\frac{\omega^*}{\omega_1}=\frac{\left(\varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{\alpha}\left(\varkappa_3^0+\varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{\beta}\left(\varkappa_3^0\right)^{\alpha}}{\left(\varkappa_2^0 p_{CO}\right)^{\alpha}\varkappa_3^0}\left(1+\frac{\varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_3^0}\right)^{\alpha},$$

откуда

$$\frac{\omega^*}{\omega_1}=1+\frac{\varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_3^0} \qquad (47)$$

или

$$\frac{\omega^*}{\omega_1}=1+\frac{\varkappa_1^0 p_{CO_2}}{\varkappa_4^0 p_{CO}}. \qquad (48)$$

Так как мы выше приняли, что $\alpha=\alpha'$ и $\beta=\beta'$, то согласно уравнениям (23)—(26) $\frac{\varkappa_2^0}{\varkappa_3^0}=\frac{\varkappa_2}{\varkappa_3}$ и $\frac{\varkappa_1^0}{\varkappa_4^0}=\frac{\varkappa_1}{\varkappa_4}$. Поэтому уравнения (35) и (36) можно заменить следующими:

$$\frac{\omega^*}{\omega_1}=1+\frac{\varkappa_2 p_{CO}}{\varkappa_3}, \qquad (49)$$

$$\frac{\omega^*}{\omega_1}=1+\frac{\varkappa_1 p_{CO_2}}{\varkappa_4 p_{CO}}. \qquad (50)$$

Уравнения (49) и (50) справедливы для каждого сорта мест поверхности. Можно показать, что уравнения (49) и (50) справедливы при любом виде зависимости $\varepsilon$ от $s$, если только постоянны для всех мест отношения $\varkappa_2/\varkappa_3$ и $\varkappa_1/\varkappa_4$. В частности, эти уравнения справедливы для однородной поверхности.

Приведенные опытные данные показывают, что в равновесной системе $CO_2+C \rightleftarrows 2CO$, $\omega^*$ значительно превышает $\omega_1$. Согласно уравнениям (47) и (48) это означает, что

$$\frac{\varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_3^0}\gg 1 \qquad (51)$$

и

$$\frac{\varkappa_1^0 p_{CO_2}}{\varkappa_4^0 p_{CO}}\gg 1. \qquad (52)$$

В неравновесной системе, в которой идет реакция $CO_2+C\rightarrow 2CO$, $p_{CO}$ меньше, а $p_{CO_2}$ больше равновесных значений, поэтому неравенство (52) еще более усиливается. Тогда можно пренебречь слагаемым $\varkappa_4^0 p_{CO}$

в сравнении с $\varkappa_1^0 p_{CO_2}$ и заменить уравнение (38) более простым

$$\omega_1 = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} (\varkappa_3^0)^\alpha \left( \frac{\varkappa_1^0 p_{CO_2}}{1 + \frac{\varkappa_2^0}{\varkappa_3^0} p_{CO}} \right)^\beta. \qquad (53)$$

Для реакции, протекающей при концентрации CO, близкой к равновесному значению, неравенство (51) сохраняет силу, и кинетическое уравнение допускает дальнейшее упрощение: можно пренебречь $\varkappa_3^0$ по сравнению с $\varkappa_2^0 p_{CO}$, это дает

$$\omega_1 = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \varkappa_3^0 \left( \frac{\varkappa_1^0 p_{CO_2}}{\varkappa_2^0 p_{CO}} \right)^\beta. \qquad (54)$$

При достаточно малых концентрациях CO, напротив, величина $\varkappa_2^0 p_{CO}$ становится малой по сравнению с $\varkappa_3^0$. Тогда

$$\omega_1 = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} (\varkappa_3^0)^\alpha (\varkappa_1^0 p_{CO_2})^\beta. \qquad (55)$$

В промежуточной области, когда порядок величины $\varkappa_2^0 p_{CO}$ сравним с $\varkappa_3^0$, должно применяться уравнение (53).

Аналогичные упрощения допускает уравнение для скорости обратной реакции $2CO \to C + CO_2$. При концентрациях, близких к равновесным, можно применить неравенства (51) и (52). Это дает

$$\omega_2 = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \varkappa_4^0 p_{CO} \left( \frac{\varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_1^0 p_{CO_2}} \right)^\alpha. \qquad (56)$$

При удалении от равновесия за счет увеличения концентрации CO, неравенство (51) усилится, а $\varkappa_1^0 p_{CO_2}$ и $\varkappa_3^0 p_{CO}$ станут величинами одного порядка. В этой области должно применяться уравнение

$$\omega_2 = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \varkappa_4^0 p_{CO} \left( \frac{\varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_1^0 p_{CO_2} + \varkappa_4^0 p_{CO}} \right)^\alpha. \qquad (57)$$

При еще большем удалении от равновесия

$$\omega_2 = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} (\varkappa_2^0)^\alpha (\varkappa_4^0)^\beta p_{CO}. \qquad (58)$$

Анализ опытных данных показал, что они удовлетворительно передаются уравнением (10), практически совпадающим со следующим:

$$\omega_1 = k \frac{p_{CO_2}^{0,5}}{p_{CO}^{0,25}}. \qquad (59)$$

Если принять, что $\beta = 0{,}5$, то уавнение (53) хорошо согласуется с эмпирическим уравнением (59). Действительно, зависимость скорости реакции от $p_{CO_2}$ в обоих уравнениях одинакова. Далее, скорость реакции может быть принята обратно пропорциональной $p_{CO}$ в степени, меняющейся от 0 до 0,5 [уравнения (55) и (54)], что согласуется с показателем 0,25 в уравнении (59), который, очевидно, соответствует области средних концентрайий CO, при которых $\frac{\varkappa_2^0 p_{CO}}{\varkappa_3^0} \cong 1$, и должно применяться уравнение (53). Значение $\beta = 0{,}5$ является обычным — оно было получено при изучении кинетики синтеза аммиака на ряде катали-

**Константы $k_1$, рассчитанные по уравнению (64) для 750° при $k' = 75$ атм$^{-1}$**

| $p_0 = 0,92$ атм (700 мм рт. ст.) | | | | $p_0 = 0,66$ атм (500 мм рт. ст.) | | | | $p_0 = 0,395$ атм (300 мм рт. ст.) | | | | $p_0 = 0,267$ атм (200 мм рт. ст.) | | | | $p_0 = 0,12$ атм (91,5 мм рт. ст.) | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| № опыта | $\frac{m}{t\sigma g} \cdot 10^3$ | $x$ | $k_1 \cdot 10^6$ | № опыта | $\frac{m}{t\sigma g} \cdot 10^3$ | $x$ | $k_1 \cdot 10^6$ | № опыта | $\frac{m}{t\sigma g} \cdot 10^3$ | $x$ | $k_1 \cdot 10^6$ | № опыта | $\frac{m}{t\sigma g} \cdot 10^3$ | $x$ | $k_1 \cdot 10^6$ | № опыта | $\frac{m}{t\sigma g} \cdot 10^3$ | $x$ | $k_1 \cdot 10^6$ |
| 54 | 5,90 | 0,448 | 32,8 | 83 | 3,93 | 0,533 | 30,4 | 102 | 2,48 | 0,65 | 28,6 | 64 | 2,93 | 0,68 | 32,5 | 97 | 0,22 | 4,02 | 30,6 |
| 53 | 4,17 | 0,570 | 30,1 | 82 | 2,50 | 0,80 | 30,4 | 109 | 2,19 | 0,79 | 31,6 | 65 | 2,31 | 0,68 | 33,6 | 92 | 0,19 | 4,68 | 31,2 |
| 52 | 2,26 | 1,03 | 33,6 | 120 | 2,14 | 0,78 | 25,4 | 105 | 2,01 | 0,76 | 27,8 | 122 | 1,80 | 0,825 | 32,0 | 93 | 0,14 | 5,78 | 29,8 |
| 88 | 1,87 | 1,37 | 38,4 | 77 | 1,94 | 0,99 | 26,6 | 112 | 1,83 | 0,90 | 30,3 | 66 | 1,62 | 1,02 | 36,3 | 94 | 0,10 | 6,40 | 27,1 |
| 60 | 1,75 | 1,22 | 31,4 | 74 | 1,51 | 1,24 | 31,7 | 117 | 1,78 | 0,79 | 25,6 | 89 | 1,55 | 1,085 | 37,6 | 95 | 0,08 | 8,05 | 25,0 |
| 87 | 1,40 | 1,60 | 32,2 | 118 | 1,42 | 1,05 | 23,6 | 110 | 1,41 | 1,14 | 30,3 | 101 | 1,48 | 1,15 | 37,9 | 96 | 0,06 | 10,2 | 25,0 |
| 59 | 1,28 | 1,62 | 32,4 | 75 | 1,15 | 1,57 | 30,6 | 103 | 1,34 | 1,13 | 30,3 | 71 | 1,15 | 1,13 | 28,8 | — | — | — | — |
| 116 | 1,26 | 1,71 | 34,2 | 121 | 0,91 | 1,74 | 27,8 | 115 | 1,17 | 1,22 | 27,2 | 90 | 1,07 | 1,40 | 34,0 | — | — | — | — |
| 58 | 0,97 | 1,94 | 30,9 | 119 | 0,82 | 1,90 | 33,8 | 107 | 0,99 | 1,31 | 25,2 | 67 | 1,07 | 1,04 | 24,7 | — | — | — | — |
| 57 | 0,76 | 2,21 | 28,6 | 76 | 0,79 | 1,92 | 27,2 | 113 | 0,97 | 1,54 | 29,6 | 100 | 1,01 | 1,57 | 36,6 | — | — | — | — |
| 61 | 0,74 | 2,37 | 30,6 | 78 | 0,70 | 1,80 | 22,2 | 104 | 0,81 | 1,59 | 25,6 | 72 | 1,01 | 1,42 | 32,4 | — | — | — | — |
| 62 | 0,64 | 2,59 | 29,6 | 86 | 0,69 | 2,57 | 34,0 | 108 | 0,78 | 1,72 | 27,1 | 70 | 0,92 | 1,28 | 26,4 | — | — | — | — |
| 63 | 0,59 | 2,68 | 28,6 | 79 | 0,62 | 2,30 | 26,6 | 111 | 0,77 | 2,2 | 35,5 | 123 | 0,89 | 1,30 | 26,4 | — | — | — | — |
| 55 | 0,57 | 3,48 | 33,6 | 85 | 0,61 | 2,88 | 34,8 | 106 | 0,58 | 2,46 | 30,3 | 69 | 0,80 | 1,68 | 31,3 | — | — | — | — |
| 56 | 0,57 | 2,68 | 27,8 | 84 | 0,53 | 3,10 | 33,3 | 114 | 0,56 | 2,16 | 25,2 | 68 | 0,69 | 1,72 | 27,7 | — | — | — | — |
| — | — | — | — | 80 | 0,46 | 3,00 | 27,8 | — | — | — | — | 98 | 0,67 | 2,14 | 34,3 | — | — | — | — |
| — | — | — | — | 81 | 0,45 | 3,65 | 34,8 | — | — | — | — | 91 | 0,59 | 2,42 | 35,0 | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 99 | 0,52 | 2,53 | 32,3 | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 73 | 0,52 | 2,19 | 27,4 | — | — | — | — |

заторов [15] и кинетики конверсии окиси углерода [14]. При $\beta = 0{,}5$ уравнение (53) дает

$$\omega_1 = k_1 \left( \frac{p_{CO_2}}{1 + k' p_{CO}} \right)^{0,5}, \tag{60}$$

где

$$k_1 = \frac{\pi}{f} \left( \varkappa_1^0 \varkappa_3^0 \right)^{0,5} \tag{61}$$

и

$$k' = \frac{\varkappa_2^0}{\varkappa_3^0}. \tag{62}$$

На основании уравнения (6)

$$\frac{m}{t\sigma} \frac{dx}{dg} = k_1 \left( \frac{p_{CO_2}}{1 + k' p_{CO}} \right)^{0,5}. \tag{63}$$

Как и ранее, примем для упрощения, что $p_{CO_2} = p_0$ и $p_{CO} = 2xp_0$. Интегрируя уравнение (63), получаем

$$\frac{(1 + 2k' p_0 x)^{1,5} - 1}{3k' p_{CO}} = \frac{k_1 p_0^{0,5}\, t\sigma g}{m}. \tag{64}$$

Расчет констант скоростей $k_1$ и $k'$ из опытных данных по уравнению (64) затруднителен. Можно, задаваясь различными значениями $k'$ и подставляя в уравнение (64) опытные значения $x$ и $t\sigma g / m$, подобрать такое значение $k'$, при котором значения $k_1$ остаются постоянными для опытов, проведенных при постоянной температуре, но различных $p_0$ и $t\sigma g / m$. Результаты расчета приведены в табл. 2 и 3. В таблицах $m / t\sigma g$ даны в моль / м² час, $x$ — в процентах и $k_1$ — в моль / м² час атм$^{0,5}$.

Таблица 3

**Константы $k_1$, рассчитанные по уравнению (49) при различных температурах и давлении 700 мм рт. ст.**

| 700°C, $k' = 240$ атм$^{-1}$ | | | | 725°C, $k' = 130$ атм$^{-1}$ | | | | 780°C, $k' = 25$ атм$^{-1}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| № опыта | $\frac{m}{t\sigma g} \cdot 10^3$ | $x$ | $k_1 \cdot 10^6$ | № опыта | $\frac{m}{t\sigma g} \cdot 10^3$ | $x$ | $k_1 \cdot 10^6$ | № опыта | $\frac{m}{t\sigma g} \cdot 10^3$ | $x$ | $k_1 \cdot 10^6$ |
| 49 | 10,65 | 0,075 | 9,1 | 147 | 6,42 | 0,170 | 12,4 | 124 | 4,79 | 1,00 | 53,5 |
| 50 | 6,30 | 0,119 | 8,8 | 146 | 4,05 | 0,235 | 11,3 | 125 | 2,59 | 1,67 | 51,0 |
| 51 | 3,98 | 0,184 | 9,1 | 142 | 3,19 | 0,310 | 12,1 | 126 | 1,96 | 2,18 | 52,7 |
| 59 | 3,33 | 0,260 | 11,1 | 139 | 2,82 | 0,364 | 12,8 | 132 | 1,58 | 2,68 | 54,0 |
| 48 | 2,50 | 0,250 | 8,1 | 137 | 2,46 | 0,496 | 16,1 | 128 | 1,39 | 2,87 | 51,5 |
| 47 | 1,98 | 0,326 | 8,8 | 140 | 1,90 | 0,506 | 12,6 | 135 | 1,14 | 3,80 | 59,4 |
| 46 | 1,50 | 0,400 | 8,6 | 143 | 1,74 | 0,590 | 13,9 | 129 | 1,10 | 3,62 | 53,1 |
| 42 | 1,50 | 0,515 | 11,4 | 138 | 1,35 | 0,719 | 13,7 | 131 | 0,92 | 4,24 | 54,1 |
| 41 | 1,44 | 0,517 | 11,1 | 141 | 1,18 | 0,789 | 13,4 | 127 | 0,78 | 4,62 | 51,5 |
| 43 | 1,21 | 0,585 | 10,9 | 145 | 1,01 | 0,87 | 13,0 | 134 | 0,74 | 5,46 | 61,5 |
| 45 | 1,09 | 0,532 | 8,8 | 144 | 0,87 | 1,010 | 13,6 | 130 | 0,68 | 5,42 | 54,5 |
| 44 | 1,04 | 0,708 | 1,9 | — | — | — | — | 133 | 0,45 | 6,00 | 42,0 |

Как видно из таблиц, константы $k_1$ при выбранных значениях $k'$ сохраняют достаточное постоянство как при изменении удельного времени реакции, так и при изменении давления. Согласующееся с теоретическими представлениями уравнение (60) передает опытные данные не хуже, чем

чисто эмпирическое уравнение (10). Температурная зависимость постоянных $k_1$ и $k'$ передается уравнениями:

$$k_1 = 3{,}25 \cdot 10^5 e^{-48000/RT}, \tag{65}$$

$$k' = 5{,}3 \cdot 10^{-11} e^{58500/RT}. \tag{66}$$

Развитые выше представления позволяют теоретически рассчитать скорость обмена кислородом между $CO_2$ и $CO$ на угле из скорости реакции углекислоты с углем. Действительно, уравнение (46) для полной скорости обмена кислородом при $\beta = 0{,}5$ дает

$$\omega^* = k^* p_{CO_2}^{0,5} p_{CO}^{0,5}, \tag{67}$$

где

$$k^* = \frac{\pi}{f} \left(\varkappa_1^0 \varkappa_2^0\right)^{0,5}. \tag{68}$$

Из уравнений (68), (61) и (62) следует, что

$$k^* = k_1 (k')^{0,5}. \tag{69}$$

Для 700° по уравнению (67) получаем $k^* = 3{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль / м$^2$ час атм, а по уравнению (69) $k^* = 1{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль / м$^2$ час атм.

Для 750° соответствующие величины равны $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ и $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль / м$^2$ час атм.

Таким образом результаты теоретического расчета скорости изотопного обмена согласуются с опытом в пределах точности опытных данных по скорости обмена.

Обратимые реакции, протекающие на поверхностях твердых тел, часто тормозятся продуктом реакции. Примерами могут служить синтез аммиака, окисление сернистого газа, конверсия окиси углерода, а также рассматриваемая реакция двуокиси углерода с углем. В литературе можно найти два подхода к объяснению такого торможения. Первый из них предполагает, что продукт реакции, адсорбируясь, покрывает значительную часть поверхности и этим тормозит реакцию. Второй опирается на предположение о стадийном характере процесса и приписывает торможение реакции продуктом обратимости одной или нескольких быстрых стадий. В отношении реакции $CO_2 + C = 2CO$ в литературе высказывались оба объяснения тормозящего действия $CO$. Однозначный выбор между тем и другим объяснением до сих пор не сделан.

Если ограничиваться рассмотрением реакции на однородной поверхности, как это имело место в литературе до сих пор, такой выбор на основании измерений скорости реакции $CO_2$ с углем невозможен. Действительно, в этом случае механизм реакции, выражаемый уравнениями (2) и (3), приводит к уравнению для скорости реакции

$$\omega_1 = \frac{\varkappa_1 \varkappa_3 p_{CO_2}}{\varkappa_3 + \varkappa_1 p_{CO_2} + (\varkappa_2 + \varkappa_4)\, p_{CO}}. \tag{70}$$

В этом уравнении тормозящее действие $CO$ определяется суммой констант $\varkappa_2$ и $\varkappa_4$. Если в этой сумме главным слагаемым является $\varkappa_4$, это значит, что тормозящее действие $CO$ обусловлено его адсорбцией; если же главным слагаемым является $\varkappa_2$, это значит, что торможение обусловлено обратимостью первой стадии реакции. Постоянные в уравнении (70) связаны с константой равновесия реакции (1) уравнением:

$$\frac{\varkappa_1 \varkappa_3}{\varkappa_2 \varkappa_4} = K. \tag{71}$$

Предположим, что из данных по кинетике реакции определены величин $\varkappa_1$, $\varkappa_3$ и $(\varkappa_2 + \varkappa_4)$, тогда из уравнения (71) можно определить $\varkappa_2 \varkappa_4$ и по лучить два уравнения для определения $\varkappa_2$ и $\varkappa_4$ вида

$$\varkappa_2 + \varkappa_4 = A,$$

$$\varkappa_2 \varkappa_4 = B.$$

Решение этих двух уравнений, как нетрудно видеть, позволит лиш установить, являются ли $\varkappa_2$ и $\varkappa_4$ величинами одного порядка, или одн из них значительно больше другой, но в последнем случае вопрос о том какая из этих величин велика и какая мала, остается нерешенным.

Измерение скорости изотопного обмена кислородом между $CO_2$ и С устраняет эту неопределенность, так как дает дополнительное уравнение

$$\omega^* = \frac{\varkappa_1 \varkappa_2 p_{CO_2} p_{CO}}{\varkappa_1 p_{CO_2} + \varkappa_2 p_{CO}}. \quad (72$$

Поскольку уравнение (70) не передает количественно кинетик реакции, для обсуждения выводов из данных по скорости обмена восполь зуемся уравнением (38), учитывающим неоднородность поверхности. Мно житель $(\varkappa_3^0 + \varkappa_2^0 p_{CO})^{1-\alpha}$ в знаменателе этого уравнения, очевидно, выра жает торможение реакции окисью углерода, обусловленное обратимость первой стадии (2), а множитель $(\varkappa_1^0 p_{CO_2} + \varkappa_4^0 p_{CO})^{\alpha}$ — торможение, обуслов ленное обратимостью второй стадии (3). Как было показано выше, и данных по изотопному обмену следует, что величиной $\varkappa_4^0 p_{CO}$ можно пре небречь по сравнению с $\varkappa_1^0 p_{CO_2}$. Это означает, что вторая стадия не дает заметного торможения окисью углерода, так что наблюдаемое торможе ние практически полностью обусловлено обратимостью первой стадии Таким образом для торможения реакции $C + CO_2 = 2\,CO$ ее продуктом правильным оказывается второе из возможных объяснений, о которых говорилось выше, подобно тому как это имеет место для синтеза аммиака и других упомянутых реакций.

Авторы выражают благодарность Г. К. Алексеенко, участвовавше в исследовании скорости изотопного обмена кислородом между $CO_2$ и С на угле.

## ВЫВОДЫ

Изучена кинетика реакции взаимодействия $CO_2$ с углем на беззольном бакелитовом угле при различных температурах и давлениях $CO_2$. Изме рены удельные поверхности образцов бакелитового угля. На основани данных по зависимости скорости реакции от размера зерен угля выявле на кинетическая область протекания реакции.

Уравнение для скорости реакции, предложенное А. Ф. Семечковой и Д. А. Франк-Каменецким, не передает количественно полученные ре зультаты. Опытные данные хорошо укладываются в уравнение с дробными показателями степени.

Измерены скорости изотопного обмена кислородом между двуокисью углерода и окисью углерода в условиях равновесия между CO, $CO_2$ и С Установлено, что полная скорость обмена кислородом между $CO_2$ и CO во много раз превышает скорость реакции $CO_2$ с углем в условиях равновесия

Данные по кинетике взаимодействия $CO_2$ с углем и изотопному обмену подтверждают стадийный механизм реакции, предложенный ране Д. А. Франк-Каменецким.

Выведено кинетическое уравнение для скорости реакции $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ Вывод использует представления Д. А. Франк-Каменецкого, но учи-

вывает неоднородность поверхности. Выведено также уравнение для скорости изотопного обмена, не содержащее новых постоянных по сравнению с уравнением для скорости реакции. Кинетическое уравнение скорости реакции $CO_2$ с C согласуется с опытными данными. Данные по кинетике взаимодействия $CO_2$ с C согласуются с данными опытов по изотопному обмену.

Из данных по изотопному обмену следует, что торможение реакции $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ ее продуктом обусловлено обратимостью первой стадии реакции.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
31.V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 1139, 1915.
2. Д. А. Франк-Каменецкий, ДАН, 23, 662, 1939.
3. А. Ф. Семечкова и Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, 19, 291, 1940.
4. J. Gadsby, F. Long, P. Sleightholm, K. Sykes, Proc. Roy. Soc., A193, 357, 1948.
5. P. Emmett, Adv. Coll. Sci., 1, 1, 1942.
6. М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. химии, 23, 469, 1949.
7. Н. В. Кулькова, Э. Д. Кузнец, М. И. Темкин, ДАН, 90, 1067, 1953.
8. F. Keyes, M. Marschal, Journ. Amer. Chem. Soc., 49, 157, 1927.
9. Е. М. Кучинский, Р. Х. Бурштейн, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 14, 441, 1940.
10. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР ОХН, № 6, 571, 1947.
11. Н. П. Кейер, Н. М. Манько, ДАН, 83, 713, 1952.
12. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
13. R. Eischens, A. Webb, Journ. Chem. Phys., 20, 1048, 1952.
14. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 23, 695, 1949.
15. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 19, 535, 1945.

# ТЕРМОКАПИЛЛЯРНОЕ ДВИЖЕНИЕ

*А. И. Федосов*

В неравномерно нагретой жидкости, вследствие того что плотност жидкости зависит от температуры, может возникнуть механическое дви жение, приводящее к перемешиванию жидкости и способствующее вы равниванию температуры (конвекция). Исследованию конвекции посвя щен ряд работ [1].

При наличии поверхностей раздела кроме конвекции может возник нуть другое движение, источником которого служит градиент поверхно стного натяжения. По аналогии с электрокапиллярным движением эт движение можно назвать термокапиллярным. В настоящей статье рассмат риваются два случая термокапиллярного движения: движение жидкост налитой в кювету, и движение капли одной жидкости, взвешенной другой.

## ДВИЖЕНИЕ ЖИДКОСТИ В ПЛОСКОЙ КЮВЕТЕ ПРИ НАЛИЧИИ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

При рассмотрении движения жидкости в плоской кювете мы будем предполагать, что ширина и длина кюветы значительно больше ее глубины. Это позволит значительно упростить уравнения движения.

Уравнения стационарного движения вязкой несжимамой жидкости в декартовой системе координат имеют вид:

$$v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\Delta v_x + F_x,$$
$$v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial y} + \nu\Delta v_y + F_y, \tag{1}$$
$$v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho}\cdot\frac{\partial p}{\partial x} + \nu\Delta v_z + F_z.$$

В них $F$ — внешняя массовая сила.

Направим ось $x$ по длине кюветы, ось $y$ по ее ширине и ось $z$ — вертикально вниз; начало координат выберем на свободной поверхности. Пусть градиент температуры постоянен и направлен по оси $x$. В таком случае можно считать, что $v_y = 0$. Кроме того, поскольку глубина кюветы мала по сравнению с ее длиной, мы пренебрежем конвективным движением жидкости. Возможность такого пренебрежения и ограничения, налагаемые при этом на теорию, будут обсуждены ниже. Поскольку мы пренебрегаем конвективным движением, то вдали от стенок $v_z = 0$. Кроме того, можно пренебречь членом $\partial v_x/\partial x$, равным по порядку величины $v_x/l$ ($l$ — длина кюветы), малым по сравнению с членом $\partial v_x/\partial z$, равным по порядку величины $v_x/h$ ($h$ — глубина кюветы). В результате всех упрощений из трех уравнений движения остается два. Одно из них имеет вид

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}. \tag{2}$$

Перепад давления в направлении оси $x$ возникает за счет того, что жидкость, увлекаемая поверхностным слоем, вынуждена, вследствие

наличия стенок, возвращаться обратно. Второе из оставшихся уравнений

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \rho g \tag{3}$$

легко интегрируется. Его решение

$$p = p_1(x) + \rho g z. \tag{4}$$

Граничные условия для уравнения (2) легко могут быть найдены из следующих соображений. На границе с твердым телом скорость жидкости обращается в нуль. Это дает нам одно граничное условие:

$$z = h;\ v_x = 0. \tag{5}$$

На свободной поверхности жидкости должны быть непрерывны компоненты тензора напряжений. Поскольку $v_y = v_z = 0$, то из всех компонент тензора существенной для нас будет только одна — $p_{xz}$. Остальные компоненты либо равны нулю, либо дают уравнения, не представляющие интереса. Из условия непрерывности компоненты $p_{xz}$ вытекает второе граничное условие

$$z = 0;\ \frac{\partial \sigma}{\partial x} = -\mu \frac{\partial v_x}{\partial z}. \tag{6}$$

Кроме граничных условий решение уравнения (2) должно удовлетворять условию, выражающему тот факт, что средняя по сечению скорость жидкости равна нулю

$$\frac{1}{h}\int\limits_0^h v_x dz = 0. \tag{7}$$

Учитывая выражение (4), уравнение (2) легко проинтегрировать. Подставляя (4) в (2), получим

$$\frac{\partial p_1(x)}{\partial x} = \mu \frac{d^2 v_x}{dz^2}.$$

Поскольку $p_1(x)$ не зависит от $z$, то решение уравнения (2) имеет вид

$$v_x = A + Bz + \frac{1}{2}\frac{1}{\mu}\frac{dp_1(x)}{dx}z^2,$$

Из граничных условий находим

$$B = -\frac{1}{\mu}\frac{d\sigma}{dx},$$

$$A = \frac{h}{\mu}\frac{d\sigma}{dx} - \frac{1}{2\mu}\frac{dp_1(x)}{dx}h^2$$

и, следовательно,

$$v_x = \frac{1}{\mu}\frac{d\sigma}{dx}(h - z) - \frac{1}{2\mu}\cdot\frac{dp_1(x)}{dx}(h^2 - z^2).$$

Подставляя это выражение в условие (7), найдем

$$\frac{dp_1(x)}{dx} = \frac{3}{2h}\cdot\frac{d\sigma}{dx}.$$

Для давления внутри жидкости получим

$$p = p_0 + \frac{3}{2h}[\sigma(x) - \sigma(0)] + \rho g z. \tag{8}$$

Постоянная $p_0$ не может быть определена, так как давление внутри жидкости всегда определено с точностью до аддитивной константы. Рас-

пределение скоростей в жидкости имеет вид:

$$v_x = \frac{1}{4\mu h} \cdot \frac{d\sigma}{dx} (3z^2 - 4hz + h^2) \tag{9}$$

или

$$v_x = \frac{1}{4\mu h} \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dx} (3z^2 - 4hz + h^2). \tag{10}$$

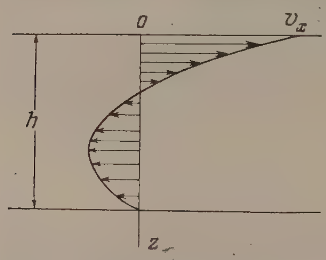
Зависимость скорости жидкости от глубины ясна из рисунка.

Как видно из выражения (9), скорость жидкости на свободной поверхности имеет максимальное значение, равное

$$v_{x\,\text{макс}} = \frac{h}{4\mu} \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dx}. \tag{11}$$

Поскольку $d\sigma / dT < 0$, то скорость жидкости у свободной поверхности имеет направление, противоположное градиенту температуры.

Если сравнить выражение для максимальной скорости термокапиллярного движения с выражением для конвективной скорости, которое дано ниже, то может показаться, что для больших $h$ можно пренебречь конвективной скоростью. Но это не так. Дело в том, что формула (9) применима не для любых размеров кюветы. В уравнениях движения мы пренебрегли членом $v_x \frac{\partial v_x}{\partial x}$ (равным по порядку величины $\frac{v_x^2}{l}$) по сравнению с членом $\nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}$ (равным по порядку величины $\nu \frac{|v_x|}{h^2}$). Другими словами, мы




Профиль скоростей термокапиллярного движения жидкости в плоской кювете

предположили, что справедливо неравенство $\frac{v_x^2}{l} \ll \nu \frac{|v_x|}{h^2}$, из которого следует, что $h^2 \ll \frac{\nu l}{|v_x|}$. Вместе с (11) это дает для границ применимости нашей теории выражение

$$h^3 \ll \frac{4\nu^2 \rho l}{\left| \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dx} \right|}. \tag{12}$$

Если это неравенство не выполняется, то наши расчеты уже неприменимы. Поэтому мы не можем утверждать, что термокапиллярная скорость при достаточно большой толщине слоя жидкости перерастет конвективную скорость. Можно было бы думать, что при неограниченном увеличении $h$ и $l$ термокапиллярная скорость все-таки перерастет конвективную, но и это не так. Здесь возможны два случая.

а) Градиент температуры остается постоянным для всех размеров кюветы. В таком случае $\Delta T = T - T_0 = \operatorname{grad} T l \sim h^3$ и конвективная скорость будет расти значительно быстрее термокапиллярной, поскольку в выражение для конвективной скорости входит не градиент температуры, а полный ее скачок.

б) Скачок температуры остается постоянным. Для максимального значения термокапиллярной скорости в таком случае можно написать приближенное выражение:

$$|v_{x\,\text{макс}}| \sim \frac{1}{\mu} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right| \cdot \frac{|\Delta T|}{l} h.$$

Рассмотрим предельный случай

$$h^3 \sim \frac{\nu^2 \rho l}{\frac{|\Delta T|}{l} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|}.$$

'огда

$$|v_{x\,\text{макс}}| \sim \frac{|\Delta T|^{2/3} \left| \frac{d\sigma}{dT} \right|^{2/3}}{\nu^{1/3} \rho^{2/3} l^{1/3}}.$$

Iз этого выражения, во-первых, видно, что максимальная скорость растет увеличением скачка температуры и температурного коэффициента по-ерхностного натяжения и убывает с увеличением вязкости и плотности кидкости. Этот результат, очевидно, естественен и в пояснении не нуж-;ается. Самое же главное заключается в том, что, как видно из полу-енного выражения, при постоянном скачке температуры максимальная корость термокапиллярного движения не увеличивается, а уменьшается увеличением размеров кюветы.

Если для величин, входящих в выражение термокапиллярной ско-юсти, взять значения

$$\mu = 10^{-2}\ \text{пуаз}, \quad \frac{dT}{dx} = 0{,}1\ \text{град}/\text{см},$$

$$h = 3\ \text{см}, \quad \frac{d\sigma}{dT} = -0{,}15\ \text{эрг}/\text{см}^2\cdot\text{град},$$

го максимальное значение скорости будет равно

$$v_{x\,\text{макс}} = 1{,}1\ \text{см}/\text{сек}.$$

Сравним величину термокапиллярной скорости с величиной конвективной скорости в тех же условиях. Выражение для конвективной скорости имеет вид [1]:

$$u_{\text{конв}} = u_z \frac{x}{\delta}\left(1 - \frac{x}{\delta}\right)^2,$$

где $\delta$ — толщина пограничного слоя, а $x \leqslant \delta$;

$$u_z = 5{,}17\,\nu \left(\frac{\nu}{\gamma} + \frac{20}{21}\right)^{-1/2} \left[\frac{g(T_1 - T_0)}{\nu^2 T_0}\right]^{1/2} z^{1/2},$$

$$\delta = 3{,}93 \left(\frac{\gamma}{\nu}\right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{\gamma} + \frac{20}{21}\right)^{1/4} \left[\frac{g(T_1 - T_0)}{\nu^2 T_0}\right]^{-1/4} z^{1/4},$$

здесь $g$ — ускорение силы тяжести, $T_1$ — температура стенки, $T_0$ — темпе-ратура вдали от стенки, $\nu$ — кинематическая вязкость, $\gamma$ — коэффициент температуропроводности, ось $x$ перпендикулярна стенке, координата $x$ отсчитывается от стенки; ось $z$ направлена вертикально вверх, координата $z$ отсчитывается от нижнего края стенки. Поскольку мы не имеем формулы для определения конвективной скорости жидкости в точках, отстоящих от стенки больше чем на $\delta$, то приходится сравнивать не скорости, а потоки жидкости:

$$J_{\text{конв}} = \rho \int_0^{\delta} u_{\text{конв}}\, dx = \frac{1}{6} u_z \delta \rho.$$

Подставляя значения $u_z$ и $\delta$, получим

$$J_{\text{конв}} = 3{,}4\,\mu \left(\frac{\gamma}{\nu}\right)^{1/2} \left(\frac{\nu}{\gamma} + \frac{20}{21}\right)^{-1/4} \left[\frac{g(T_1 - T_0)}{\nu^2 T_0}\right]^{1/4} h^{3/4}.$$

Соответствующее выражение для термокапиллярного потока равно

$$J_{\text{терм}} = \rho \int_0^{h/3} v_x dz = \frac{h^2}{27\nu} \frac{d\sigma}{dT} \frac{dT}{dx}.$$

Если взять для величин, входящих в выражения потоков, значения, приведенные выше, и положить

$$\rho = 1 \text{ г / см}^3; \quad T_1 - T_0 = 1°; \quad T_0 = 300°,$$

то получим

$$J_{\text{конв}} = 0{,}23 \text{ г / см сек.},$$

$$J_{\text{терм}} = 0{,}5 \text{ г / см сек.}$$

Таким образом поток жидкости, вызванный движением поверхности, оказывается больше конвективного потока. Следует, конечно, учесть, что мы взяли для градиента температуры очень большое значение. Если бы мы положили $dT/dx = 0{,}01$ град/см, то конвективный поток был бы уже больше термокапиллярного. Может показаться, что термокапиллярным движением во всех практически важных случаях можно пренебречь. Однако это не так. Дело в том, что в некоторых опытах нагревание жидкости вызвано освещением ее поверхности. При этом жидкость нагревается в очень тонком слое. Для рассмотренного выше термокапиллярного эффекта эта «глубина проникновения» не играет никакой роли, так как в выражение для термокапиллярной скорости входит полная толщина слоя жидкости. Для конвективного же движения существенна именно эта «глубина проникновения», так как она входит в выражение для скорости, и если «глубина проникновения» составляет $^1/_{10}$ от толщины слоя жидкости, то уже и в этом случае конвективный ток становится малым, а так как «глубина проникновения», возможно, еще меньше, то это и дает право в подобных случаях пренебрегать конвективным движением.

## ДВИЖЕНИЕ КАПЛИ В ВЯЗКОЙ СРЕДЕ ПРИ НАЛИЧИИ В ПОСЛЕДНЕЙ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ

Рассмотрим вторую интересующую нас задачу: движение капли одной жидкости, взвешенной в другой, вызванное наличием градиента температуры. Так как температура поверхности капли различна в различных точках, то поверхность не может оставаться в покое: она будет двигаться из мест с меньшим поверхностным натяжением в места с большим поверхностным натяжением, т. е. из мест, более нагретых, в места, менее нагретые. При этом движущаяся поверхность капли будет увлекать окружающую жидкость: со стороны капли на среду будет действовать некоторая сила. Равная, но противоположно направленная сила будет действовать со стороны среды на каплю. Эта реактивная сила сообщит капле некоторую скорость в направлении температурного градиента.

Порядок величины термокапиллярной скорости капли может быть легко оценен. Сила, действующая на единицу длины неравномерно нагретой поверхности, равна по порядку величины $\left|\frac{d\sigma}{dT}\operatorname{grad} T\right|$. Эта сила должна уравновешиваться вязкими силами:

$$\frac{\mu u}{a} + \frac{\mu' u}{a} \sim \left|\frac{d\sigma}{dT}\operatorname{grad} T\right|$$

Отсюда получаем

$$u \sim \frac{a\left|\frac{d\sigma}{dT}\operatorname{grad} T\right|}{\mu + \mu'}.$$

Точное выражение для термокапиллярной скорости капли можно получить, решив гидродинамическое уравнение в соответствующих граничных условиях. Поскольку в практически важных случаях термокапиллярная скорость и число Рейнольдса малы, можно воспользоваться уравнениями гидродинамики в стоксовском приближении

$$\begin{aligned} \operatorname{grad} p &= \mu\Delta\mathbf{v}; \quad \operatorname{grad} p' = \mu'\Delta\mathbf{v}'; \\ \operatorname{div}\mathbf{v} &= 0; \quad \operatorname{div}\mathbf{v}' = 0. \end{aligned} \tag{13}$$

Как в этих уравнениях, так и ниже буквы со штрихами относятся к жидкости капли; без штрихов — к жидкости, окружающей каплю. Будем решать поставленную задачу в полярной системе координат, неподвижно связанной с каплей. Начало координатной системы выберем в центре капли. Направим полярную координатную ось по градиенту температуры и будем считать скорость жидкости положительной, если ее направление совпадает с направлением полярной оси. В таком случае граничные условия на бесконечности будут иметь вид

$$r \to \infty \quad \begin{aligned} v_r &\to u\cos\theta, \\ v_\theta &\to -u\sin\theta. \end{aligned} \tag{14}$$

На поверхности капли должны оставаться непрерывные компоненты тензора напряжений:

$$r = a \quad \begin{aligned} p^0_{rr} + p^\sigma_{rr} &= p^{0'}_{rr}, \\ p^0_{r\theta} + p^\sigma_{r\theta} &= p^{0'}_{r\theta}. \end{aligned} \tag{15}$$

Кроме того, на поверхности капли должны выполняться условия

$$r = a \quad \begin{aligned} v_r &= v'_r = 0, \\ v_\theta &= v'_\theta. \end{aligned} \tag{16}$$

Здесь $v_r$, $v_\theta$, $v'_r$, $v'_\theta$ означают соответствующие индексам слагающие скоростей:

$$\begin{aligned} p^0_{rr} &= -p + 2\mu\frac{\partial v_r}{\partial r}, \\ p^\sigma_{rr} &= -\frac{2\sigma}{a}, \\ p^0_{r\theta} &= \mu\left(\frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta} - \frac{v_\theta}{r}\right), \\ p^\sigma_{r\theta} &= \frac{1}{a}\frac{\partial\sigma}{\partial\theta}. \end{aligned} \tag{17}$$

Выражения для $p^{0'}_{rr}$ и $p^{0'}_{r\theta}$ тождественны с выражениями для $p^0_{rr}$ и $p^0_{r\theta}$ (конечно вместо $v_r$ в них входит $v'_r$ и т. д.). Так как полярная ось является осью симметрии в нашей задаче, то составляющая скорости $v_\varphi$ равна нулю, а все величины, характеризующие задачу и входящие в решение, не зависят от координаты $\varphi$ (азимутального угла).

Поверхностное натяжение, входящее в граничные условия, зависит от распределения температуры по поверхности капли.

Поскольку капля движется очень медленно, мы можем считать, что ее движение не нарушает распределение температуры в окружающей жидкости, а температура внутри капли такая, как если бы капля пробыла в данном месте достаточно долго. Кроме того, мы считаем, что градиент температуры имеет постоянное значение. В таком случае рас-

пределение температуры в капле и в окружающей жидкости будет задаваться выражением

$$T = T_ц + |\text{grad}\, T|\, r \cos\theta, \tag{18}$$

где $T_ц$ — температура в центре капли, являющаяся явной функцией времени:

$$T_ц = T_0 + |\text{grad}\, T|\, ut. \tag{19}$$

Здесь $T_0$ — температура в центре капли в начальном положении капли, $t$ — время движения капли. Допустим, что движение капли не нарушает ее сферической формы. (Возможность такого допущения и ограничение, которое оно налагает на теорию, мы обсудим ниже.)

В случае, если указанное предположение выполняется, можно в качестве решения гидродинамических уравнений взять первые сферические гармоники [2].

Причиной движения поверхности капли является градиент поверхностного натяжения, вызванный неравномерностью температуры поверхности. Поверхностное натяжение, как функцию от угла $\theta$, можно найти из выражения

$$\sigma = \sigma_{\pi/2} + \int\limits_{\pi/2}^{\theta} \frac{d\sigma}{dT}\frac{\partial T}{\partial\theta}\, d\theta.$$

В первом приближении можно считать, что $d\sigma/dT$ не зависит от температуры и, следовательно, от $\theta$. В таком случае выражение для поверхностного натяжения с учетом (18) находится просто

$$\sigma = \sigma_{\pi/2} + \frac{d\sigma}{dT}|\text{grad}\, T|\, a\cos\theta. \tag{20}$$

Подставляя полученное выражение в граничные условия (16), получим семь уравнений для определения восьми констант ($a_0$, $b_0$, $a_1$, $b_1$, $a_2$, $b_2$, $b_3$, $U$). Одна из констант, как всегда, остается неопределенной. Пусть это будет $a_0 = p_0$ — давление в центре капли. Остальные константы легко определяются:

$$b_0 = p_0 - \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a}, \quad b_1 = 0, \tag{21}$$

$$a_1 = \frac{3}{2}\cdot\frac{10\mu'}{a^2}u, \quad b_2 = -a^3u,$$

$$a_2 = -\frac{3}{2}u, \quad b_3 = u = \frac{2}{3}\frac{\frac{d\sigma}{dT}|\text{grad}\, T|a}{2\mu + 3\mu'}.$$

Движение жидкости капли и окружающей каплю среды будет описываться уравнениями

$$v_r = u\left(1 - \frac{a^3}{r^3}\right)\cos\theta; \qquad v'_r = \frac{3}{2}u\left(\frac{r^2}{a^2} - 1\right)\cos\theta;$$

$$v_\theta = -u\left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right)\sin\theta; \qquad v'_\theta = \frac{3}{2}u\left(1 - \frac{2r^2}{a^2}\right)\sin\theta;$$

$$p = p_0 - \frac{2\sigma_{\pi/2}}{a}; \qquad p' = p_0 + \frac{15\mu'}{a^2}ur\cos\theta.$$

Так как $d\sigma/dT < 0$, то $u$ направлена против градиента температуры, $u$ — скорость жидкости на бесконечности относительно капли, скорость же капли относительно окружающей жидкости равна $-u$ и направлена по градиенту температуры. Таким образом капля движется из мест более

олодных в места более нагретые. Это движение, очевидно, способствует ыравниванию температуры.

Сравним термокапиллярную скорость капли с максимальной скоростью ермокапиллярного движения жидкости в кювете

$$\left|\frac{u_{\text{капли}}}{u_{\text{макс. жидк}}}\right| = \frac{8\mu a}{3(2\mu + 3\mu')h} < \frac{4}{3}\frac{a}{h}.$$

Если взять для величин, входящих в выражение скорости капли, начения:

$$\mu = 10^{-2} \text{ пуаз}, \qquad |\operatorname{grad} T| = 0{,}1 \text{ град./см},$$

$$\mu = 0{,}5 \text{ пуаз}, \qquad \frac{d\sigma}{dT} = -0{,}15 \text{ эрг/см}^2\text{град.},$$

$$a = 0{,}3 \text{ мм},$$

о получим для скорости величину $u \approx -2\cdot 10^{-4}$ см/сек.

Выше говорилось, что предположение о сферической форме капли олжно наложить некоторое ограничение на теорию. Рассмотрим это граничение. Очевидно, можно считать, что форма капли остается почти ферической, если поверхностное натяжение на поверхности капли почти постоянно, т. е. если $|\sigma - \sigma_{\pi/2}| \ll \sigma_{\pi/2}$, где $\sigma_{\pi/2}$ — поверхностное натяжение на экваторе капли, а $\sigma$ — поверхностное натяжение в произвольной точке поверхности капли. В таком случае

$$\frac{\left|\frac{d\sigma}{dT}\right| |\operatorname{grad} T|\, a}{\sigma_{\pi/2}} \ll 1. \qquad (22)$$

Для того чтобы было ясно, насколько широки пределы применимости теории, рассмотрим численный пример. Поверхностное натяжение на экваторе, конечно, зависит от температуры на экваторе, но эта зависимость при оценке границ применимости теории несущественна. В таком случае для приведенных выше величин получим

$$|\operatorname{grad} T|\, a \ll 50^\circ.$$

Это неравенство требует, чтобы температура на протяжении капли изменялась меньше чем на 50°. Ясно, что такое ограничение весьма слабое. Так, при grad $|T| = 0{,}1$ град/см должно выполняться неравенство: $a \ll 5$ м. Все реальные капли, очевидно удовлетворяют этому неравенству.

Сравнение термокапиллярной скорости со скоростью электрокапиллярного движения плохо проводящих капель показывает, что термокапиллярная скорость может в известных случаях значительно превосходить электрокапиллярную.

В заключение приношу благодарность В. Г. Левичу за предложенную тему и неизменную помощь в работе.

## ВЫВОДЫ

1. Рассматриваются два случая движения жидкости, возникающего при наличии градиента температуры в поверхностном слое (термокапиллярное движение).
2. Показано, что при небольшой глубине прогрева поверхностного слоя термокапиллярное движение может перекрыть конвекцию.
3. Рассмотрены границы применимости теории.

Читинский государственный
педагогический институт

Поступила
16.V.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. Современное состояние гидроаэродинамики вязкой жидкости, т. 2, ИИЛ, М., 1948, стр. 322.
2. Г. Ламб, Гидродинамика, Гостехиздат, М.—Л., 1947.

# ЭЛЕКТРОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТАХ И ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХВАЛЕНТНОГО КРЕМНИЯ

*О. А. Есин и Л. К. Гаврилов*

В предыдущих статьях обсуждались особенности электродной поляризации, имеющей место на границе жидкого ферросилиция с расплавленными силикатами [1]. При этом отсутствие предельных плотностей тока и большие значения поляризации рассматривались как довод против диффузионных торможений, а крайне медленный спад — как аргумент против замедленного разряда. Была высказана гипотеза, что поляризация обусловлена замедленной деформацией и ориентацией сложных кремнекислородных анионов в электрическом поле.

Естественно, что эта гипотеза требует дополнительной проверки. В частности, если она справедлива, то следует ожидать практической независимости поляризации от материала электрода. Чтобы выяснить это, были проведены следующие опыты, в которых электроды из ферросилиция были заменены на феррофосфорные (23% P).

Электролитом служил силикат, содержащий около 43% $SiO_2$, 46% CaO, 10% MgO и небольшое количество фосфидов. Для его приготовления тщательно перемешанный порошок окислов расплавлялся в графитовом тигле. Затем к нему небольшими порциями добавлялась пятиокись фосфора. Последняя бурно восстанавливалась, и только небольшая часть ее оставалась в расплаве, повидимому, в форме фосфидов [2]. После охлаждения силикат измельчался и вводился в электролизер. Конструкция последнего и методика измерения поляризации были те же, что и в предыдущей работе [1].

Поляризационные кривые, полученные при различных температурах, представлены на рис. 1. Для сравнения на рис. 2 приведены подобные же результаты для электродов из ферросилиция (22,5% Si) и электролита*, состоящего из 30% $SiO_2$, 50% CaO и 10% MgO. Как видно из этих рисунков, катодные ветви для обоих электродов остаются прямолинейными ($\eta = ki$) до значительных поляризаций. Хотя величина коэффициентов пропорциональности ($k$) в случае феррофосфора больше, чем для ферросилиция, однако энергии активации, определенные из температурной зависимости $k$ (рис. 3), оказываются практически одинаковыми (115 ккал).

Анодные ветви для электродов из феррофосфора начинают искривляться при заметно меньших поляризациях. Вероятно, это обусловлено более высокими температурами (1560—1580°C) по сравнению с таковыми для ферросилициевых электродов (1440—1500° C). В ряде случаев была отмечена крайняя неустойчивость анодной поляризации для электродов из феррофосфора. Возможно, что она вызывалась пузырьками CO, образующимися благодаря появлению случайного контакта между электролитом и графитовыми токоподводами. Пузырьки газа, перемешивая электролит, нарушают ориентацию сложных анионов в электрическом поле и резко снижают поляризацию.

Однако этот факт может быть истолкован и иначе, а именно как указание на концентрационный характер поляризации. В связи с этим следует обсудить еще одну возможность возникновения поляризции, не рассмотренную в работах [1].

* В предыдущей статье [1] на рис. 4 плотности тока $i$ ошибочно завышены в 2,4 раза.

Опыт показывает [3, 4], что в сильно восстановительной среде при высоких температурах в промышленных печах образуются шлаки, содержащие наряду с большим процентом кремнезема значительные концентрации двухвалентного кремния (SiO). Поэтому не исключена возможность электрохимического образования его и в наших опытах. Предварительная тренировка электролита малыми токами могла быть недостаточной для достижения равновесной концентрации SiO. В этом случае процессы возникновения SiO на электродах становятся доминирующими. Если отвлечься

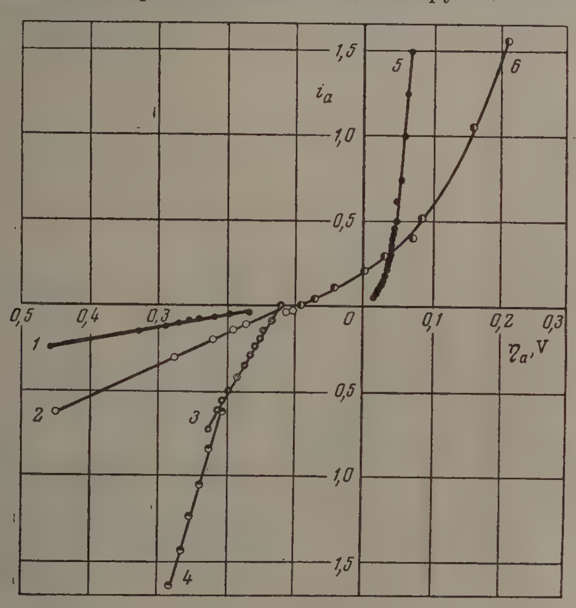



Рис. 1. Поляризационные кривые для фосфорного электрода (23% P) и электролита, содержащего 43% $SiO_2$, 46% CaO, 10% MgO и фосфиды. Катодные прямые *1*, *2*, *3* и *4*—соответственно при 1490, 1540, 1600 и 1610°C. Анодные кривые *5* и *6* —соответственно при 1560 и 1580°C

от форм существования ионов в расплаве, то эти процессы можно представить следующими схемами:

$$Si^{4+} + 2e^- = Si^{2+}; \tag{1}$$

на любом катоде, а на аноде, содержащем кремний:

$$Si - 2e^- = Si^{2+}. \tag{2}$$

Как показывают опыты по электрохимическому образованию субсоединений алюминия и натрия [5], накопление ионов $Si^{2+}$ в приэлектродных слоях может вызвать появление значительной концентрационной поляризации. Зависимость последней от условий эксперимента охватывается в первом приближении формулой:

$$\eta_{к,а} = \mp \frac{RT}{2F} \ln\left(1 + \frac{\delta}{2FD_2N_2^0} i\right). \tag{3}$$

В ней знаки $\mp$ относятся соответственно к катодной и анодной поляризации, $i$ обозначает плотность тока, $\delta$ — толщину диффузионного слоя,

$N_0^2$—исходную концентрацию ионов $Si^{2+}$ в электролите, а $D_2$ — их коэф-фициент диффузии. Если величина $N_2^0$ мала, то

$$\mp \eta_{\text{к,а}} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\delta}{2FD_2N_2^0} i. \quad (4$$

Отсюда следует, что поляризация может быть сколь угодно большой бе появления предельного тока. Таким образом приведенный ранее [1 основной аргумент против концентрационной поляризации в этом случа отпадает.

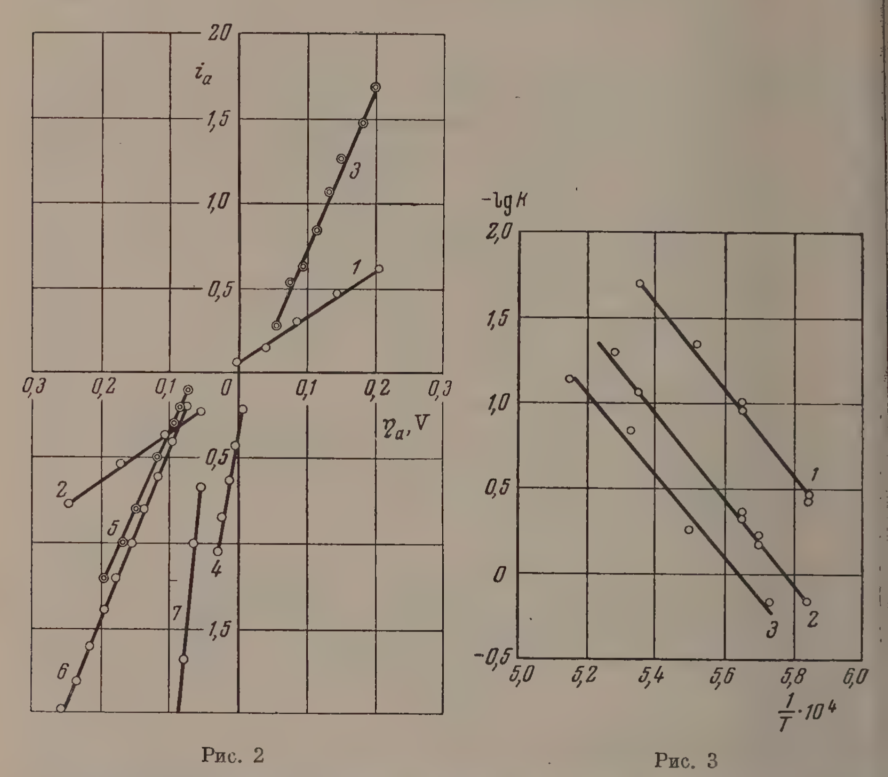



Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Поляризационные кривые для электрода из ферросилиция (22,5% Si) и электролита, состоящего из 30% $SiO_2$, 50% CaO, 10% $Al_2O_3$ и 10% MgO. Анодная *1* и катодная *2* ветви — при 1440° С; анодная *3* и катодные *5* и *6*— при 1500°С; катодные *4* и *7*— при 1540 и 1600°С соответственно

Рис. 3. Зависимость наклона ($k$) прямолинейных участков поляризационных кривых от температуры. Прямые *1* и *2* для ферросилициевых электродов и электролитов, содержащих 30% $SiO_2$ и 50% $SiO_2$; прямая *3* — для феррофосфорного катода и электролита, содержащего 43% $SiO_2$

Предположение о возникновении у электродов двухвалентного кремния позволяет качественно пояснить и другие особенности наблюдаемой поляризации. Так, длительное нарастание ее при включении тока и медленный спад, позволяющий «замораживать» поляризацию, можно отнести за счет малого значения коэффициента диффузии ионов $Si^{2+}$ в вязком электролите. Далее, уменьшение прироста поляризации с увеличением силы тока, т. е. искривление «прямых» $\eta$, $i$ непосредственно вытекает из логарифмического характера уравнения (4).

Более того, угол наклона кривой

$$\frac{d\eta}{di}=\frac{RT}{2F}\frac{1}{i}=\frac{RT}{2F}\frac{\delta}{2FD_2N_2^0}e^{\pm\eta\frac{2F}{RT}} \tag{5}$$

для фиксированного значения $\eta$ становится, согласно уравнению (5), тем меньше, чем больше коэффициент диффузии, т. е. чем выше температура. Иначе говоря, заметное искривление «прямых» должно произойти тем раньше, чем выше температура, что подтверждается опытом.

Равенство коэффициентов $k_к$ и $k_а$, а также их экспоненциональная зависимость от температуры также вытекают из уравнения (5). Действительно, подставляя

$$D_2=D_2^0e^{-E_2/RT}, \tag{6}$$

находим, что

$$k_к=k_а=\left|\frac{d\eta}{di}\right|=\frac{RT}{2F}\frac{\delta}{2FD_2^0N_2^0}e^{\frac{E_2\pm\eta 2F}{RT}}, \tag{7}$$

откуда

$$k_к=k_а=k^0Te^{(E_2\pm\eta 2F)/RT}. \tag{8}$$

При этом энергия активации

$$E=E_2\pm\eta 2F$$

для заданного значения $\eta$ не зависит в согласии с опытом от материала электрода.

Наконец, отсутствие поляризации в электролитах с малым содержанием кремнезема (менее 20% $SiO_2$) обусловлено, вероятно, тем, что двухвалентный кремний не может существовать в расплавах такого состава.

Однако объяснение возникновения поляризации предположением о накоплении у электродов ионов $Si^{2+}$ наталкивается на ряд затруднений. Так, например, анод из феррофосфора почти не содержит кремния. Поэтому электрохимическое образование ионов $Si^{2+}$ по реакции (2) здесь (в требуемом объеме) невозможно. Правда, это противоречие можно было бы объяснить, полагая, что из анода в расплавленный силикат переходят ионы фосфора (и даже железа). Начальное содержание их в электролите, так же как и ионов $Si^{2+}$, мало. Поэтому концентрационная поляризация в этом случае будет определяться выражением, аналогичным уравнению (4), т. е. иметь те же особенности, что и при образовании ионов $Si^{2+}$.

Малая величина $N_0^2$ и ее неопределенность должны были бы сильно сказываться на наклонах поляризационных кривых, придавая им иногда случайные значения. Этого, однако, не наблюдается. Правда, в пользу сказанного можно было бы отметить незакономерное изменение коэффициентов $k_к$ и $k_а$ с концентрацией кремнезема в расплаве. Для 40% $SiO_2$ они оказываются бóльшими, чем для 30% $SiO_2$ и 50% $SiO_2$.

Трудно согласуется с уравнением (4) и прямолинейный ход поляризационных кривых в широком интервале значений $\eta$ и $i$. Фактические наклоны этих прямых экспоненциально растут с температурой и при заданной величине поляризации и при фиксированной силе тока. Напротив, из уравнения (5) следует, что прямая пропорциональность между $\ln k$ и $1/T$ возможна только при заданной поляризации. При фиксированной силе тока поляризация должна увеличиваться с температурой по закону прямой, что, однако, не наблюдается.

В заключение отметим , что и предположение о замедленной ориентации и деформации сложных анионов также наталкивается на затруднения. Например, следовало бы ожидать, что с ростом температуры состояние

насыщения будет достигаться при больших значениях поляризации. Однако опыт показывает, что искривление прямых начинается при повышенных температурах при меньших величинах $\eta$.

Суммируя изложенное, видим, что предположение о накоплении у электродов ионов двухвалентного кремния позволяет объяснить не менее широкий круг фактов, чем гипотеза о замедленной ориентации и деформации сложных анионов.

Для решения вопроса о том, какое из этих двух объяснений ближе к действительности, необходимы дальнейшие исследования.

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что поляризация в расплавленных силикатах с электродами из феррофосфора подчиняется тем же закономерностям, что и с электродами из ферросилиция.

2. Показано, что одной из причин наблюдаемой поляризации может быть накопление у электродов двухвалентного кремния, благодаря медленной диффузии его в вязком расплаве.

Уральский филиал Академии наук СССР
Институт химии и металлургии
Свердловск

Поступила
10.VI.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Журн. физ. химии, 29, 566, 635, 1955.
2. О. А. Есин, Л. К. Гаврилов и Н. А. Ватолин, ДАН, 85, 87, 1952.
3. П. В. Гельд и О. А. Есин, ДАН, 70, 473, 1950.
4. П. В. Гельд и О. А. Есин, Журн. прикл. химии, 23, 1200, 1950.
5. Л. Н. Антипин, ДАН, 99, 1019, 1954.

# НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ГЕКСАБОРИДОВ ЩЕЛОЧНО- И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Г. В. Самсонов и А. Е. Гродштейн*

Гексабориды щелочно- и редкоземельных металлов довольно подробно изучались в предыдущих работах [1—11], однако эти исследования не всегда проводились на достаточно чистых препаратах.

В настоящей работе порошки гексаборидов кальция, бария, лантана и церия приготовлялись вакуумно-термическим методом [12]. Эти порошки по химическому составу точно соответствовали боридам $CaB_6$, $BaB_6$, $LaB_6$ и $CeB_6$. Для исследований использовались плотные цилиндрические образцы гексаборидов, полученные горячим прессованием.

При приготовлении вакуумно-термическим методом гексаборида церия на кривой зависимости давления CO от температуры в гетерогенной системе $2CeO_2 + 3B_4C + C = 2CeB_6 + 4CO$ наблюдались три скачка, которые были нами приписаны наличию промежуточных стадий:

$$4CeO_2 + C = Ce_4O_7 + CO;$$
$$Ce_4O_7 + C = 2Ce_2O_3 + CO;$$
$$Ce_2O_3 + 3B_4C = 2CeB_6 + 3CO.$$

Из величин давлений CO при температурах, непосредственно предшествовавших точкам скачков, можно приближенно рассчитать (предполагая взаимную нерастворимость низших окислов и гексаборида церия [13]) теплоты образования низших окислов и гексаборидов церия:

$$\Delta H_{Ce_4O_7} = -819 \text{ ккал / моль};$$
$$\Delta H_{Ce_2O_3} = -355 \text{ ккал / моль};$$
$$\Delta H_{CeB_6} = -81 \pm 16 \text{ ккал / моль}.$$

Следует отметить, что $^1/_2\, \Delta H_{CeO_2} = 116{,}5$; $^1/_7\, \Delta H_{Ce_4O_7} = -116{,}7$ и $^1/_3\, \Delta H_{Ce_2O_3} = -118{,}3$ ккал/моль, т. е. соблюдается правило некоторого увеличения теплового эффекта на один атом кислорода, что косвенно свидетельствует о правильности найденного нами ориентировочного значения $\Delta H_{CeB_6}$.

Рентгеновский анализ порошков гексаборидов (камера РКУ, трубка с медным анодом) позволил уточнить периоды кубической решетки этих соединений, построенной по типу решетки CsCl и составленной из атомов соответствующих металлов и октаэдрических комплексов из шести атомов бора. Результаты исследования приведены в таблице.

В спеченном состоянии образцы гексаборидов имеют правильную полиэдрическую структуру (рис. 1—4), причем зерна исходных порошков вырастают при спекании всего в 1,5—2,5 раза, что указывает на высокую прочность кристаллических решеток гексаборидов.

Измерение микротвердости (см. табл.) указывает на высокую твердость гексаборидов, составляющую около 2700—3200 кг/мм² и близкую к твердости карбидов, боридов и нитридов переходных металлов IV, V и VI групп [15].

Коэффициент линейного расширения гексаборидов, измеренный при помощи кварцевого дилатометра [16], приблизительно одинаков, однако наблюдается некоторый его рост с увеличением атомного номера элемента в данной группе периодической системы.

**Физические свойства гексаборидов кальция, бария, лантана и церия**

| Свойства | Борид | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $CaB_6$ | | | $BaB_6$ | | | $LaB_6$ | | | $CeB_6$ | | |
| | Экспериментальные данные | Литературные данные | Литература | Экспериментальные данные | Литературные данные | Литература | Экспериментальные данные | Литературные данные | Литература | Экспериментальные данные | Литературные данные | Литература |
| Период решетки, Å | 4,148±0,002 | 4,145±0,01 | [5] | 4,28±0,01 | 4,268±0,001 | [5] | 4,15±0,01 | 4,156±0,001 | [1, 5] | 4,14±0,01 | 4,141±0,001 | [1, 5] |
| Плотность, г/см³<br>рентгенографич.<br>пикнометрич. | 2,45±0,02<br>2,49±0,02 | —<br>2,43 | —<br>[4] | 4,25±0,02<br>4,26±0,02 | —<br>4,34 | —<br>[4] | 4,72±0,02<br>4,76±0,02 | —<br>4,61 | —<br>[4] | 4,81±0,02<br>4,87±0,02 | —<br>4,69 | —<br>[4] |
| Микротвердость кг/мм² (100 г) | 2740±220 | — | — | 3000±290 | — | — | 2770±160 | — | — | 3140±190 | — | — |
| Температурный коэффициент линейного расширения, %/град. | $5{,}2\cdot10^{-6}\pm$ ±6% | — | — | $6{,}1\cdot10^{-6}\pm$ ±6% | — | — | $4{,}9\cdot10^{-6}\pm$ ±6% | — | — | $6{,}2\cdot10^{-6}\pm$ ±6% | — | — |
| Удельное электросопротивление, μΩ·см | 123,5 | — | — | 306 | — | — | 17,4 | 27 | [2] | 60,5 | — | — |
| Термоэмиссионные характеристики: φ, eV, *A*, A/см² град.² | 2,86<br>— | 2,86<br>2,6 | [2]<br>[2] | 3,15<br>— | 3,45<br>16 | [2]<br>[2] | 2,68<br>— | 2,66<br>29 | [11]<br>[11] | 2,93<br>— | 2,59<br>3,6 | [11]<br>[11] |
| Температура плавления, °C | — | 2235 | [14] | — | 2270 | [14] | — | 2210 | [14] | — | 2290 | [14] |
| Теплота образования, ккал/моль | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 81±16 | — | — |

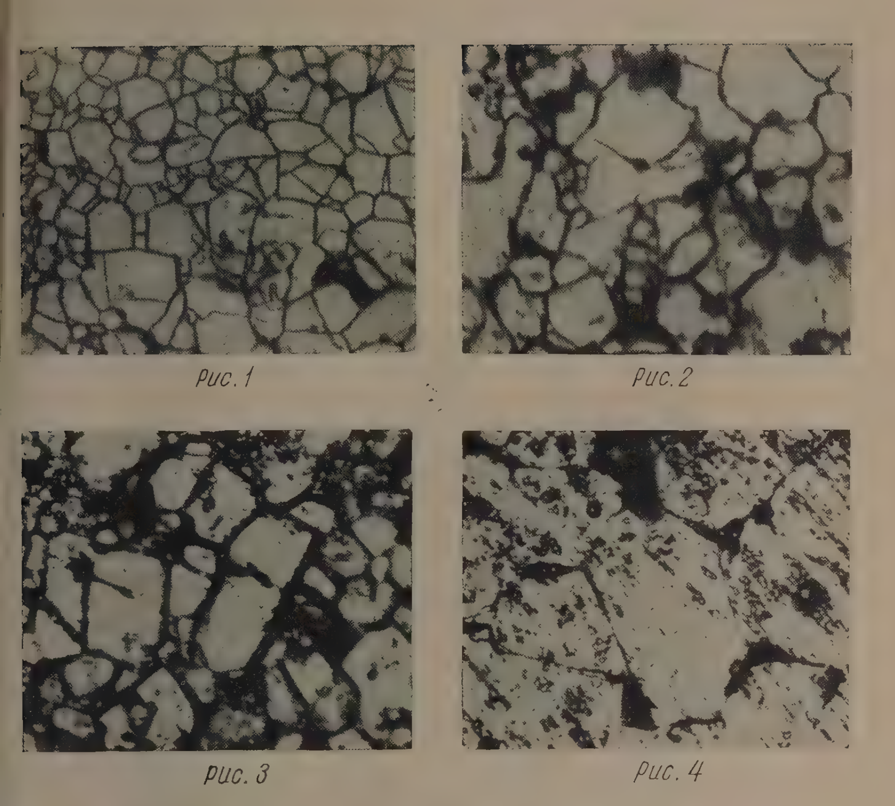



Рис. 1. Фотография микрошлифа борида кальция; травлено царской водкой, ×500
Рис. 2. Фотография микрошлифа борида бария; травлено царской водкой, ×500
Рис. 3. Фотография микрошлифа борида лантана; травлено царской водкой, ×1200
Рис. 4. Фотография микрошлифа борида церия; травлено царской водкой, ×1200

Измерение электросопротивления плотных образцов гесксаборидов (см. табл.) показало, что электросопротивление гексаборидов кальция и бария значительно выше, чем лантана и церия, причем удельное электросопротивление $LaB_6$ и $CeB_6$ меньше электросопротивления соответствующих металлов. Наконец, были подтверждены высокие термоэмиссионные характеристики этих соединений, определявшиеся по методу прямой Ричардсона [17].

Своеобразие свойств гексаборидов щелочно- и редкоземельных металлов связано с низким ионизационным потенциалом бора (8,4eV) и особенностями электронного строения атомов Ca, Ba, La и Ce. Во всех этих соединениях образуется общий электронный коллектив атомов металла и бора, причем в случае гексаборидов кальция и бария их высокое электросопротивление связано с отсутствием в атомах Ca и Ba соответственно $3d$- и $(4f + 5d)$-электронных уровней. Этим, повидимому, объясняется их высокая рассеивающая способность, лишь отчасти компенсируемая $2p$-электронами бора и увеличивающаяся от кальция до бария. Соответствующие соединения Ca и Ba с углеродом и азотом не обладают металлическими свойствами в связи с высокими ионизационными потенциалами атомов C и N.

У лантана и церия аналогичную роль играет $4f$-уровень, который у лантана воообще отсутствует, а у церия заполнен только одним электроном. При соединении с бором рассеивающая способность этих атомов довольно существенно снижается и электросопротивление $LaB_6$ и $CeB_6$ делается меньшим, чем у исходных металлов. Бо́льшая «степень достройки» электронных оболочек с образованием гибридных орбит у $LaB_6$, чем у $CeB_6$, проявляется также в диамагнитности гексаборида лантана и слабой парамагнитности гексаборида церия [6]. Соответственно изменяются числа микротвердости и температуры плавления (как мера сил связи в решетке), увеличиваясь от Ca до Ba и от La до Ce.

Близкий характер связи между атомами металлов и бора в соединениях $MeB_6$, вероятно, вызывает и одинаковость структуры их решеток.

Таким образом физические свойства гексаборидов щелочно- и редкоземельных металлов обнаруживают значительное сходство, связанное с большой рассеивающей способностью электронных оболочек атомов соответствующих металлов, а также малым ионизационным потенциалом бора, что обеспечивает образование прочной металлической связи со всеми присущими ей особенностями.

## ВЫВОДЫ

1. Получены вакуумно-термическим методом гексабориды церия, лантана, бария и кальция, причем на основе тензиметрического анализа реакции $2CeO_2 + 3B_4C + C = 2CeB_6 + 4CO$ установлено, что она проходит через стадии образования низших окислов церия $Ce_4O_7$ и $Ce_2O_3$, а также приближенно определены теплоты образования этих окислов и гексаборида церия.

2. Определены удельные веса, числа микротвердости, коэффициенты термического расширения, удельное электросопротивление, термоэмиссионные характеристики, а также уточнены периоды решеток гексаборидов Ce, La, Ba и Ca и указано на связь этих свойств с особенностями электронного строения гексаборидов.

Институт цветных металлов
и золота им. М. И. Калинина
Москва

Поступила
27.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Stackelberg, F. Neumann, Z. phys. Chem., B19, 314, 1932.
2. J. Lafferty, Journ. Appl. Phys., 22, 299, 1951.
3. H. Blumenthal, Powd. Met. Bull., 6, 48, 80, 1951.

4. L. Andrieux, Ann. chim. phys., 12, 423, 1929.
5. P. Blume, F. Bertaut, Acta Crist., 7, 81, 1954.
6. W. Klemm, W. Schütt, M. Stackelberg, Zs. phys. Chem., 19. 321, 1932.
7. H. Longhet — Higgins, M. Roberts, Proc. Roy. Soc., London. 224, 336, 1954.
8. A. Benoit, P. Blum, C. R., 234, 2428, 1952.
9. A. Zalkin, D. Templeton, Journ. Chem. Phys., 18, 391, 1950.
10. L. Brewer, D. Sawyer, D. Templeton, C. Dauben, Journ. Amer. Cer. Soc., 34, 173, 179, 1951.
11. И. Д. Моргулис, Усп. физ. наук, 58, 534, 1954.
12. Г. А. Меерсон, Г. В. Самсонов, Журн. прикл. химии, 27, 1115, 1954.
13. R. Vickery, Chemistry of the Lanthanons, N. Y., London, 1953.
14. Вопросы радиолокационной техники, №6, 81, 1951 (Обзор, составленный по оригинальным статьям в Journ. Appl. Phys., 22, 299, 1951 и Phys. Rev., 79, 142, 1950 и 82, 573, 1951).
15. Г. В. Самсонов, ДАН, 93, 689, 1953.
16. Г. Н. Дудеров, Практикум по технологии керамики и огнеупоров, Промстройиздат, 1953, стр. 284.
17. Н. А. Капцов, Электроника, ГИТТЛ, 1950.

# ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

## II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЦИТРАТНЫХ И ОКСАЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) И КОБАЛЬТА (II) МЕТОДАМИ ИОННОГО ОБМЕНА

*С. Ю. Елович и Н. Н. Маторина*

В предыдущем сообщении нами было показано, что процесс комплексообразовательной хроматографии, проводимый в равновесных условиях, состоит из ряда равновесных стадий. Адсорбционное равновесие на катионите ионов $Co^{2+}$ и $Fe^{2+}$ уже рассматривалось нами.

В этом сообщении устанавливается наиболее вероятный в условиях наших опытов состав цитратных и оксалатных комплексов и определяются термодинамические константы, характеризующие устойчивость комплексов.

Оксалатные и цитратные комплексы двухвалентного железа и кобальта изучались рядом исследователей. Что касается оксалатных комплексов, то ряд авторов [1—4] приходят к единому мнению, согласно которому они имеют состав, соответствующий формуле $[Me(C_2O_4)_2]^{2-}$ с константой нестойкости, по данным Шеффера и Абегга [1], равной $1{,}4\cdot10^{-3}$ при 25°. По данным Франке [2], эта константа составляет $6{,}3\cdot10^{-4}$. Менее определенные сведения имеются по цитратным комплексам Fe(II), хотя они изучались довольно интенсивно. Бобтельский и Иордан [5] для ряда двухвалентных металлов $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, $UO_2^{2+}$ и $Pb^{2+}$ использовали фотометрическую, потенциометрическую и полярографическую методику и показали, что отношение $Me^{2+}/Cit^{3-}$ в комплексах равно единице. Это соответствует комплексу $[Me^{2+}(Cit)]^{1-}$. Уорнер и Вебер [6] исследовали состав цитратов двухвалентного железа при помощи спектрофотометрии и титрования. Они пришли к заключению, что в растворах с pH = 3 в лимонной кислоте начинает вступать в обмен четвертый ион водорода из гидроксила молекулы. Состав комплекса Fe(II) в растворах, в которых pH > 3 соответствует отношению Fe/Cit = 1. Гамм, Шуль и Грант [7] показали методом титрования, что в перхлоратных растворах, имеющих ионную силу 1,0, существуют одновременно три типа цитратных комплексов двухвалентного железа, а именно: [Fe(HCit)], $[Fe(Cit)]^{1-}$ и $[Fe(OH)Cit]^{2-}$. Константы стойкости этих комплексов оказались соответственно равны: $1{,}4\cdot10^2$; $1{,}2\cdot10^3$ и 0,35. Самым устойчивым из них оказался $(Fe(Cit)]^{1-}$ в соответствии с данными Бобтельского и Иордана [5].

Состав цитратных комплексов кобальта по Бобтельскому и Зимхену [8], изучавших их кондуктометрическим методом, соответствует формуле $[Co(Cit)]^{1-}$. Образование кобальтовых комплексов четырехосновной лимонной кислоты, как показали Цимблер и Дерновский [9], происходит только в щелочной области.

При операции хроматографического разделения ионов при помощи комплексов весьма большое значение имеет точное представление о степени устойчивости комплексного иона. Устойчивость комплексного иона может быть количественно охарактеризована величиной константы нестойкости иона или константы распада последнего под действием иона водорода, называемой в дальнейшем константной ацидолиза.

Пусть ион $Me^{m+}$ образует комплексный ион типа $[Me_y(L)_x]^{n-}$. Если обозначить заряд иона металла Me через $m$, а аниона L — через $l$, то будет иметь место следующее соотношение:

$$-n = ym - xl. \tag{1}$$

Уравнение диссоциации комплексного иона в растворе может быть записано следующим образом:

$$[Me_y(L)_x]^{n-} \rightleftarrows yMe^{m+} + xL^{l-}. \tag{2}$$

Константа нестойкости $K_н$ этого иона выражается так

$$\frac{[Me]^y [L]^x}{[Me_y (L)_x]} = K_н \tag{3}$$

Для ацидолиза, идущего по уравнению:

$$[Me_y (L)_x^{n-}] + H^+ \rightleftarrows yMe^{m+} + xHL^{-l+1}, \tag{4}$$

константа ацидолиза $K_а$ равна

$$K = \frac{[Me]^y [HL]^x}{[H^+] [Me (L)_x]}, \tag{5}$$

Для значения константы диссоциации иона $HL^{-l+1}$, который входит в уравнение (5), имеем

$$K_{дисс} = \frac{[HL]^{-l+1}}{[L] [H^+]}. \tag{6}$$

Из уравнений (3), (5) и (6) получаем

$$K_а = K_н (K_{дисс})^x. \tag{7}$$

Если $x = 1$, т. е. комплекс имеет состав MeL, то уравнение (7) приводится к следующему простому виду:

$$K_а = K_н K_{дисс}. \tag{8}$$

Таким образом константа ацидолиза и константа нестойкости комплексов связаны между собой через константу диссоциации комплексообразующей кислоты соответствующей ступени диссоциации.

Для определения константы ацидолиза мы применили метод, основанный на сравнительном изучении распределения ионов между катионитом и раствором в присутствии комплексообразователя и в отсутствие его при постоянной ионной силе раствора.

Подобный метод был использован Шубертом [10], который применил его для установления констант диссоциации комплексных ионов Sr с цитратным и оксалатным анионом в растворах, содержавших Sr в ультрамалых концентрациях $\sim 10^{-11}$ моль/л.

При применении этого метода на катионитах необходимо, чтобы ион металла образовал отрицательно заряженные комплексные ионы, не адсорбирующиеся на катионите.

Уравнение (5) может быть представлено в виде:

$$K_а = \frac{[c_{Me}]^y [c_{HL}]^x}{[c_H]^x [c_{MeL}]} \cdot \frac{f_{Me}^y \cdot f_{HL}^x}{f_H^x \cdot f_{MeL}}. \tag{9}$$

Здесь $f$ с соответствующим индексом обозначает коэффициент активности иона.

При постоянной ионной силе в разбавленных растворах

$$\frac{f_{Me}^y f_{HL}^x}{f_H^x f_{MeL}} = \text{const}, \tag{10}$$

и тогда

$$K_а' = \frac{[c_{Me}]^y [c_{HL}]^x}{[c_H]^x [c_{MeL}]}. \tag{11}$$

Как видно из уравнения (11), для определения $K_а'$ необходимо знать отношение $c_{Me}$ к $c_{MeL}$, т. е. концентрации ионов металла как связанных в комплекс, так и не входящих в состав последнего.

Эти величины можно определить, если известно количество катиона, дсорбированное на катионе в присутствии комплексообразователя и в го отсутствие.

Определив константы обмена данного иона, можно расчетным путем становить все нужные для расчета величины.

Пусть $q_{Me}$ — количество адсорбированных на 1 г адсорбента катионов иеталла в мг-экв./г, $c_{Me}$ и $c_{MeL}$ — равновесные концентрации катиона и комплекса. Тогда

$$c_{Me} = f(q_{Me}), \tag{12}$$

$$c_{Me} + c_{MeL} = B. \tag{13}$$

Пользуясь радиоактивными изотопами $Co^{60}$ и $Fe^{59}$ с определенной удельной активностью, мы при проведении опыта в присутствии комплексообразователя легко определяем величины $q_{Me}$ и $B$.

Если удельная активность препарата равна $\beta$ имп./г-экв., то, измеряя исходную и равновесную радиоактивности раствора, мы по их разности устанавливаем адсорбированное количество катиона, т. е. величину $q_{Me}$, и по уравнению (12) подсчитываем концентрацию катиона $c_{Me}$ в растворе. Подставляя в уравнение (13) значение $c_{Me}$, вычисляем величину концентрации комплекса $c_{MeL}$.

Для подсчета констант ацидолиза необходимо также определить, как это видно из уравнений (9) и (11), величину концентрации комплексообразующего иона ($c_{HL}$). Последняя может быть рассчитана из уравнений диссоциации лимонной и щавелевой кислот.

В табл. 1 приведены значения констант диссоциации лимонной и щавелевой кислот.

Таблица 1

**Константы диссоциации лимонной и щавелевой кислот [11]**

| Кислота | $K_1$ | $K_2$ | $K_3$ | $t$, °C | Ионная сила |
|---|---|---|---|---|---|
| Лимонная | $8{,}185 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}702 \cdot 10^{-5}$ | $3{,}999 \cdot 10^{-7}$ | 25 | 0,1 |
| Щавелевая | $5 \cdot 10^{-2}$ | $5{,}012 \cdot 10^{-5}$ | — | 25 | 0,1 |

Если обозначить общую равновесную концентрацию кислоты, равную сумме концентраций всех ступеней диссоциации, через $\Sigma$, то можно показать, что концентрации ионов отдельных ступеней диссоциации равны

$$[\mathrm{Cit}]^{3-} = \frac{\Sigma}{1 + \frac{[\mathrm{H}^+]^3}{K_1K_2K_3} + \frac{[\mathrm{H}^+]^2}{K_2K_3} + \frac{\mathrm{H}^+}{K_3}}; \tag{14}$$

$$[\mathrm{HCit}]^{2-} = \frac{\Sigma}{1 + \frac{K_3}{[\mathrm{H}^+]} + \frac{[\mathrm{H}^+]^2}{K_1K_2} + \frac{[\mathrm{H}^+]}{K_2}}; \tag{15}$$

$$[\mathrm{H_2Cit}]^{1-} = \frac{\Sigma}{1 + \frac{[\mathrm{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\mathrm{H}^+]} + \frac{K_2K_3}{[\mathrm{H}^+]^2}}; \tag{16}$$

$$[\mathrm{H_3Cit}] = \frac{\Sigma}{1 + \frac{K_1}{[\mathrm{H}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\mathrm{H}^+]^2} + \frac{K_1K_2K_3}{[\mathrm{H}^+]^3}}; \tag{17}$$

$$[C_2O_4]^{2-} = \frac{\Sigma}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1K_2}}; \quad (18)$$

$$[HC_2O_4]^{1-} = \frac{\Sigma}{1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}}; \quad (19)$$

$$[H_2C_2O_4] = \frac{\Sigma}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1K_2}{[H^+]^2}}. \quad (20)$$

Равновесная концентрация кислоты $\Sigma$ подсчитывалась нами с учетом расхода ее на образование комплекса. Это может быть сделано следующим образом.

Если $C_0$ — исходная концентрация кислоты в молях на литр, $\alpha$ — % катиона $Me^{2+}$ от общего содержания $Me^{2+}$ в исходном растворе, связанного в комплекс $[Me_y(L)_x]^{n-}$; $x/y$ — число анионов $L^{l-}$ в комплексе, связанное с одним грамм-эквивалентом катиона $Me^{2+}$, то

$$\Sigma = c_0 - \frac{\alpha x}{100\, y} c_{Me}.$$

Зная равновесную суммарную концентрацию кислоты в растворе, можно по уравнениям (14) — (20) получить концентрации кислотных ионов, участвующих в процессе комплексообразования.

Таким образом мы можем получить все нужные данные для подсчета констант нестокойсти.

Исходные экспериментальные данные приведены в табл. 2. Так как нашей целью является получение данных для использования в хроматографическом разделении, то нами изучалось комплексообразование в области pH и концентрации компонентов применительно к этой задаче. Применение радиоактивных индикаторов делает возможным изучать хроматографическое разделение в области весьма малых концентраций. Мы работали в области концентраций $Co^{2+}$ и $Fe^{2+}$, $10^{-2}$— $10^{-5}$ $N$.

Значения интервала pH растворов установлены специальными ориентировочными экспериментами по определению оптимальных условий хроматографического разделения ионов кобальта и железа в интервале выбранных нами концентраций.

Как мы показали в предыдущем сообщении [12], равновесная концентрация иона $Co^{2+}$ или $Fe^{2+}$ может быть подсчитана по данным изотермы трех компонентов: $Me^{2+}$, $H^+$ и $NH_4^+$. Ион аммония вводился в виде $NH_4OH$ для получения нужного pH раствора:

$$\frac{s - q_{Me}}{q_{Me}^{1/2}} = \frac{K_1 a_H + K_2 a_{NH_4}}{a_{Me}^{1/2}}. \quad (21)$$

В этом уравнении $q_{Me}$ и $a_{Me}$ обозначают равновесные адсорбированные количества и равновесные активности ионов кобальта или железа в растворе; $s$ — емкость применяемого нами катионита СМ-12, равная 3,4 мг-экв./1 г адс., $a_H$ и $a_{NH_4}$ представляют равновесные термодинамические активности ионов водорода и аммония, а $K_1$ и $K_2$ — константы обмена пар ионов $Me^{2+}$ — $H^+$ и $Me^{2+}$ — $NH_4^+$.

Как мы показали [12], эти величины равны для систем:

$Fe^{2+}$ — $H^+$ — 1,46 мл$^{1/2}$/г$^{1/2}$,

$Fe^{2+}$ — $NH_4^+$ — 1,44 мл$^{1/2}$/г$^{1/2}$,

$Co^{2+}$ — $H^+$ — 1,41 мл$^{1/2}$/г$^{1/2}$,

$Co^{2+}$ — $NH_4^+$ — 1,39 мл$^{1/2}$/г$^{1/2}$.

Принимая во внимание, что в наших экспериментах вследствие малого начения концентраций $Co^{2+}$ и $Fe^{2+}$ заполнения этих ионов на адсорбенте ыло мало и, следовательно, $q_{Me} \ll s$ уравнение (21) может быть упрощено приведено к виду:

$$a_{Me} = q_{Me}\frac{(K_1 a_H + K_2 a_{NH_4})^2}{s^2}. \qquad (22)$$

По этому уравнению нами подсчитывались равновесные концентрации атионов кобальта и железа в растворе.

Таблица 2

**Исходные экспериментальные данные для определения констант устойчивости цитратных и оксалатных комплексов кобальта и железа**

| Система | Концентрация комплексообразователя в мм/мл | Концентрация $Me^{2+}$ в мг-экв./мл | Исходная радиоактивность в имп./64 мин. | Равновесная радиоактивность в имп./64 мин. | Адсорбированное количество в % от исходного в растворе | Общее количество $Me^{3+}$ в равновесном растворе в % от исходного | Равновесное pH раствора | Ионная сила | Примечание |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Co^{2+}$ — лимонная кислота | 0,01 | $5{,}55 \cdot 10^{-4}$ | 259,0 | 61 | 76,3 | 23,7 | 3,69 | 0,11 | Объем раствора 25 мл Вес адсорб. 0,5 г |
| | 0,01 | $5{,}55 \cdot 10^{-4}$ | 259,0 | 54 | 79,18 | 20,82 | 3,73 | 0,11 | |
| | 0,01 | $6{,}025 \cdot 10^{-4}$ | 265,0 | 61 | 77,0 | 23,0 | 3,80 | 0,11 | |
| | 0,01 | $6{,}025 \cdot 10^{-4}$ | 265,0 | 67 | 74,7 | 25,3 | 3,82 | 0,11 | |
| | 0,01 | $1{,}025 \cdot 10^{-3}$ | 265,0 | 57 | 78,5 | 21,5 | 3,72 | 0,11 | |
| | 0,01 | $1{,}025 \cdot 10^{-3}$ | 265,0 | 60,4 | 77,2 | 22,8 | 3,74 | 0,11 | |
| $Fe^{2+}$ — лимонная кислота | 0,01 | $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ | 86 | 18,7 | 78,2 | 21,8 | 2,25 | 0,12 | |
| | 0,01 | $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ | 86 | 18,5 | 78,5 | 21,5 | 2,27 | 0,12 | |
| | 0,01 | $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ | 91 | 28,8 | 68,4 | 31,6 | 2,62 | 0,12 | |
| | 0,01 | $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ | 91 | 27,2 | 70,2 | 29,8 | 2,66 | 0,12 | |
| | 0,01 | $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ | 79,2 | 48,7 | 38,5 | 61,5 | 2,85 | 0,12 | |
| | 0,01 | $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ | 79,2 | 46 | 42 | 58 | 2,85 | 0,12 | |
| | 0,01 | $1{,}13 \cdot 10^{-2}$ | 91,8 | 46,5 | 49,4 | 50,6 | 2,88 | 0,12 | |
| $Co^{2+}$ — щавелевая кислота | 0,02 | $6{,}72 \cdot 10^{-5}$ | 171,6 | 101,3 | 41 | 59,0 | 2,88 | 0,12 | |
| | 0,02 | $6{,}72 \cdot 10^{-5}$ | 171,6 | 89,7 | 47,8 | 52,2 | 2,86 | 0,12 | |
| | 0,02 | $6{,}72 \cdot 10^{-5}$ | 171,6 | 79,5 | 60,0 | 40,0 | 2,48 | 0,12 | |
| | 0,02 | $6{,}72 \cdot 10^{-5}$ | 171,6 | 68,6 | 53,6 | 46,4 | 2,48 | 0,12 | |
| | 0,02 | $6{,}72 \cdot 10^{-5}$ | 171,6 | 62,0 | 63,85 | 36,15 | 2,32 | 0,12 | |
| | 0,02 | $6{,}72 \cdot 10^{-5}$ | 171,6 | 61,7 | 64,0 | 36,0 | 2,32 | 0,12 | |
| | 0,02 | $6{,}72 \cdot 10^{-5}$ | 186 | 53,0 | 71,4 | 28,6 | 2,08 | 0,12 | |
| | 0,02 | $6{,}72 \cdot 10^{-5}$ | 171,6 | 47,0 | 72,6 | 27,6 | 1,93 | 0,12 | |
| $Fe^{2+}$ — щавелевая кислота | 0,02 | $5{,}05 \cdot 10^{-3}$ | 114,6 | 90,4 | 21,25 | 78,75 | 2,38 | 0,125 | |
| | 0,02 | $5{,}05 \cdot 10^{-3}$ | 114,6 | 99,7 | 13,0 | 87,0 | 2,36 | 0,125 | |
| | 0,02 | $5{,}05 \cdot 10^{-3}$ | 114,6 | 81,7 | 28,8 | 71,2 | 2,10 | 0,125 | |
| | 0,02 | $5{,}05 \cdot 10^{-3}$ | 114,6 | 89,7 | 21,7 | 78,3 | 2,08 | 0,125 | |
| | 0,02 | $5{,}05 \cdot 10^{-3}$ | 114,6 | 76,5 | 33,3 | 66,70 | 1,93 | 0,125 | |
| | 0,02 | $1{,}13 \cdot 10^{-3}$ | 92,8 | 61,0 | 34,35 | 65,65 | 1,92 | 0,125 | |
| | 0,02 | $1{,}13 \cdot 10^{-3}$ | 101,2 | 53,0 | 47,70 | 52,30 | 1,72 | 0,125 | |

В табл. 3 приведены данные, необходимые для расчета константы аци- долиза цитратного комплекса кобальта $[Co(Cit)]^{1-}$.

Реакция ацидолиза этого комплекса отвечает уравнению:

$$[Co(Cit)]^{1-} + H^{+} \rightleftarrows [HCit]^{2-} + Co^{2+},$$

$$K_a = \frac{[Co^{2+}]\,[HCit]^{2-}}{[Co(Cit)^{1-}]\,[H^{+}]}.$$

0*

Таблица 3

**Константа ацидолиза комплексного иона $[Co(Cit)]^{1-}$**

| Адсорбированное количество в мг-экв./г·$10^2$ | Равновесная концентрация иона $Co^{2+}$ в мг-экв./мл·$10^5$ | Сумма концентраций иона $Co^{2+}$ в виде комплекса и катиона $(c_{Me}+c_{MeL})\cdot10^5$ | Равновесная концентрация комплексного иона $c_{MeL}\cdot10^5$ | $\frac{c_{Me}}{c_{MeL}}$ | $H^+$ | | $K_a$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | pH | $a_H\cdot10^4$ | |
| 2,12 | 3,1 | 13,2 | 10,1 | 0,308 | 3,69 | 2,04 | 1,43 |
| 2,19 | 3,2 | 11,5 | 8,3 | 0,386 | 3,73 | 1,86 | 1,05 |
| 2,32 | 3,4 | 13,8 | 10,4 | 0,327 | 3,80 | 1,58 | 1,77 |
| 2,25 | 3,29 | 15,2 | 11,9 | 0,276 | 3,82 | 1,51 | 1,56 |
| 4,1 | 6,0 | 22,6 | 16,6 | 0,361 | 3,72 | 1,91 | 1,29 |
| 3,96 | 5,78 | 21,8 | 16,02 | 0,356 | 3,74 | 1,82 | 1,43 |

$$K_{a_{\text{средн}}} = 1,422 \pm 10\%$$

Нами были также подсчитаны константы ацидолиза ряда возможных комплексных ионов

$$[Co(Cit)_2]^{1-};\ [Co(HCit)_3]^{4-};\ [Co(H_2Cit)_3]^{1-};$$

$$[Co(H_2Cit)_4]^{2-} \text{ и } [Co(HCit)_2]^{2-}.$$

Наиболее постоянные значения константы ацидолиза получены для иона $[Co(Cit)]^{1-}$ в соответствии с данными Бобтельского и Иордана [5].

Однако для комплексов $[Co(HCit)_2]^{2-}$, $[Co(H_2Cit)_3]^{1-}$ и $[Co(H_2Cit)_4]^{2-}$ получены константы хотя и более расходящиеся, чем для комплекса $[Co(Cit)]^{1-}$, но не имеющие систематических отклонений от среднего значения. Можно предположить, что в нашем растворе помимо комплекса $[Co(Cit)]^{1-}$ существуют также и другие вышеперечисленные комплексы.

Для систем $Fe^{2+}$ — Cit, $Co^{2+}$ — $Ox$ и $Fe^{2+}$ — $Ox$ производились расчеты аналогично приведенным в табл. 3 для комплекса $[Co(Cit)]^{1-}$.

Цитратный комплекс железа, имеющий состав, аналогичный $[Co(Cit)]^{1-}$, дает при подсчете довольно хорошо совпадающие данные.

Константа ацидолиза $[Fe(Cit)]^{1-}$ равна $1,025\cdot10^{-4}$ ($\pm40\%$). Нами были подсчитаны также константы ацидолиза для ряда возможных цитратных комплексов двухвалентного железа, в том числе многоядерных. Для трехвалентного железа известны многоядерные комплексы: $[Fe_2(Cit)_3]^{5-}$ и $[Fe_2(HCit)_3]^{2-}$.

Однако во всех случаях мы не получили сколько-нибудь удовлетворительных данных. Таким образом и для иона двухвалентного железа мы должны принять формулу комплекса $[Fe(Cit)]^{1-}$.

Оксалатным комплексом двухвалентного железа, как мы уже упоминали [1—3], приписывается формула $[Me^{2+}(C_2O_4)_2]^{2-}$.

Наши расчеты привели к другому результату. Константы ацидолиза, подсчитанные для комплекса $[Co(C_2O_4)_2]^{2-}$, давали при изменении pH от 1,93 до 2,88 систематические отклонения, изменяясь от 7,05 до 0,36, т. е. в 20 раз. Для комплекса $[Fe(C_2O_4)_2]^{2-}$ значения констант изменялись от $1,13\cdot10^{-1}$ до $1,3\cdot10^{-3}$, т. е. в 100 раз.

Для растворов комплексов характерны сольватационные равновесия, обусловленные взаимодействием иона комплекса с растворителем.

Так как мы проводили эксперименты с малыми концентрациями ионов, то можно предположить возможность гидролиза и образования аквозамещенных оксалатных комплексов железа и кобальта, соответствующих, например, формуле $[Me^{2+}(Ox)(H_2O)_2]$.

Подсчет констант ацидолиза комплексов вышеприведенной формулы привел к удовлетворительным результатам.

Для $[Co(Ox)(H_2O)_2]$ мы получили значение константы ацидолиза, равное 0,391±20%, а для $[Fe(Ox)(H_2O)_2]$ — константа оказалась равной 0,032 ± 25%.

Таким образом мы пришли к заключению об образовании в наших растворах комплексных ионов с координационным числом 3 и 4. Можно полагать, что для цитратных комплексов железа и кобальта координационное число равно 4 или 6, и в состав комплекса входят молекулы воды, как это постулировали Бобтельский и Иордан [5]. Состав комплексных цитратных ионов, установленный нами, является условным, отражая правильно лишь отношение [Me]/[Cit].

В наших расчетах констант комплексообразования эта условность не сказывается.

Из значений констант ацидолиза мы можем на основании формулы (8) получить константы нестойкости соответствующих комплексных ионов.

В табл. 4 сопоставлены значения констант ацидолиза и нестойкости комплексов.

Таблица 4

**Термодинамические константы комплексов**

| Форма комплексного иона | Константа ацидолиза $K$ | Константа диссоциации кислоты $K_{дисс}$ | Константа нестойкости $K_н$ |
|---|---|---|---|
| $[Co(Cit)]^{1-}$ | 1,422 | $3{,}99 \cdot 10^{-7}$ | $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ |
| $[Co(Ox)(H_2O)_2]$ | 0,391 | $5{,}012 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}96 \cdot 10^{-6}$ |
| $[Fe(Cit)]^{1-}$ | $1{,}025 \cdot 10^{-4}$ | $3{,}99 \cdot 10^{-7}$ | $4{,}1 \cdot 10^{-11}$ |
| $[Fe(Ox)(H_2O)_2]$ | $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ | $5{,}012 \cdot 10^{-5}$ | $1{,}6 \cdot 10^{-8}$ |

Таким образом, мы приходим к выводу, что цитратные и оксалатные комплексные ионы железа устойчивее комплексных ионов кобальта.

В результате наших прежних расчетов и приведенных выше мы можем для выбранных нами условий установить для каждого момента хроматографического процесса количество ионов, адсорбированных на катионите, и концентрацию в растворе, а также концентрацию комплексных ионов, образовавшихся в данных условиях.

Применение уравнений динамики движения фронта при проведении комплексообразовательной хроматографии дает возможность получить значения скоростей движения фронтов ионов и тем самым определить оптимальные условия их разделения.

## ВЫВОДЫ

1. Использован ионообменный метод определения термодинамических констант устойчивости комплексных ионов $Fe^{2+}$ и $Co^{2+}$ с применением изотопов $Fe^{59}$ и $Co^{60}$.

2. Установлен наиболее вероятный состав цитратных и оксалатных комплексов Fe (II) и Co (II).

В условиях малых концентраций ионов $Fe^{2+}$ и $Co^{2+}$ они оказались следующими:

$$[Fe(Cit)]^{1-},\ [Co(Cit)]^{1-},\ [Fe(Ox)(H_2O)_2],\ [Co(Ox)(H_2O)_2].$$

3. Определены значения констант ацидолиза и нестойкости вышеприведенных комплексных ионов.

Комплексы Fe (II) оказались устойчивее комплексов Co (II).

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
16.VII.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schäfer, R. Abegg, Zs. anorg. Chem., 45, 317, 1905.
2. W. Franke, Ann. f. Chem. Lieb, 491, 30, 1931.
3. M. Stakelberg, H. Freyhold, Z. Elektrochem, 46, 120, 1940.
4. А. В. Бабаева и М. Мосягина, ДАН, 64, 823 1949.
5. M. Bobtelsky, J. Iordan, Journ. Amer. Chem. Soc., 67, 1824, 1945.
6. R. Warner a. J. Weber, Journ Amer. Chem. Soc., 75, 5086, 1953.
7. R. E. Hamm, Ch. M. Schul, Jr, a. D. M. Grant, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 2111, 1954.
8. M. Bobtelsky, A. E. Simchen, Comtes rendus, 208, 1646, 1939.
9. М. Е. Цимблер и В. И. Дерновский, Журн. общ. химии, 25 671 1955.
10. J. Schubert, Journ. Phys. a. Colloid. Chem., 52, 340, 1948.
11. B. Adell, Zs. phys. Chem., A187, 66, 1940.
12. С. Ю. Елович и Н. Н. Маторина, Журн. физ. химии, 30, 69, 1956.

# О МОДИФИЦИРОВАНИИ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

*Я. В. Гречный*

Известно [1], что каждая из образующихся при эвтектическом превращении эвтектическая колония обычно состоит из монокристалла одной фазы и диспергированных в ней включений второй фазы.

В структурно-доэвтектических и заэвтектических двойных сплавах эвтектические колонии располагаются в промежутках между первичными кристаллами, и механические свойства сплавов определяются главным образом свойствами фазы, составляющей монокристальную основу колонии.

Так, например, доэвтектические белые чугуны, даже содержащие относительно малое количество карбидной эвтектики, оказываются весьма хрупкими, так как их разрушение происходит по прослойкам эвтектики, хрупкость которых практически такая же, как и карбида, составляющего непрерывную основу каждой эвтектической колонии.

Очень важной является проблема управления структурой эвтектических колоний, особенно в тех случаях, когда свойства фаз, составляющих колонию, сильно различаются. Например, получение белых доэвтектических чугунов с такими эвтектическими колониями, в которых монокристальной фазой является аустенит, а дисперсной — карбид, привело бы к большему увеличению вязкости.

Структура эвтектической колонии определяется соотношением скоростей образования зародышей составляющих ее фаз [1], и решение поставленной проблемы сводится к регулированию этих скоростей в условиях эвтектической кристаллизации.

Склонность к переохлаждению жидкости, т. е. положение ее верхней и нижней границ метастабильности ($ВГМ, НГМ$) можно менять введением в жидкость небольших количеств растворимых и нерастворимых примесей.

Модифицирование сплавов растворимой примесью приводит обычно к снижению границ метастабильности: увеличение переохлаждаемости расплава связано с экранирующим влиянием образующейся при формировании зародыша пленки поверхностно-активной примеси [2].

Введение активных нерастворимых частиц может повысить положение границ метастабильности, т. е. уменьшить переохлаждаемость расплава.

Эти положения и легли в основу описанных ниже опытов модифицирования сплавов эвтектического типа, проведенных для установления возможности такого изменения структуры эвтектической колонии, в результате которого фаза, являющаяся до модифицирования диспергированной, превращается в монокристальную, и наоборот.

Такое видоизменение структуры эвтектической колонии могут вызвать примеси, резко влияющие на скорость образования зародышей одной эвтектической фазы и не влияющие или слабо влияющие на скорость образования зародышей второй эвтектической фазы.

Такое воздействие примесей возможно в случаях, когда компоненты не растворяются в твердом состоянии (что является следствием большего несходства их кристаллических решеток) и эвтектические фазы не оказывают взаимного затравочного влияния. Эти условия и соблюдались в исследовавшихся системах.

Опыты с модифицированием были проведены на сплавах камфоры (*К*) с нафталином (*Н*) и камфоры с бензойной кислотой (*Б*). Диаграммы кристаллизации этих сплавов приведены на рис. 1. Как видно из диаграмм, в этих системах структурно-доэвтектические сплавы переохлаждаются перед эвтектическим превращением больше, чем структурно-заэвтектические [иначе говоря, верхняя и нижняя границы метастабильности жидкости до начала эвтектического распада ($ВГМ_E$, $НГМ_E$) в структурно-доэвтектических сплавах располагаются ниже, чем в структурно-заэвтектических]. Это является следствием того, что склонность к переохлаждению камфоры меньшая, чем у нафталина и бензойной кислоты, и того, что наклон камфорной ветви ликвидуса больше, чем наклон другой ветви [3].

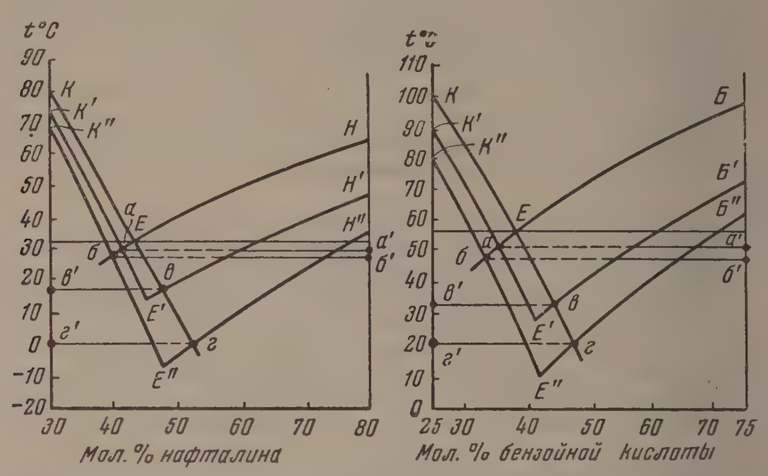



Рис. 1. Диаграммы кристаллизации; $K'E'H'(Б')$ — верхняя граница метастабильности; $K''E''H''(Б'')$ — нижняя граница метастабильности: $в'E'ва'$—$ВГМ_E$; $г'E''гб'$ — $НГМ_E$.

Поэтому в исследовавшихся сплавах монокристальную основу эвтектической колонии составляет второй, сильнее переохлаждающийся компонент [1].

В качестве растворимых в жидкости модификаторов применялись различные поверхностно-активные вещества. Наиболее действенными модификаторами оказались пальмитиновая и стеариновая кислоты. Эти вещества, введенные в количества 0,2—0,5%, резко уменьшают скорость образования зародышей камфоры и мало влияют на скорость образования зародышей нафталина и бензойной кислоты. Оптимальная присадка пальмитиновой кислоты оказалась равной 0,4%. В результате модифицирования переохлаждаемость доэвтектических сплавов заметно повышается, однако горизонтальные участки границы метастабильности жидкости в структурно-доэвтектических сплавах, так же как и в немодифицированных сплавах (рис. 1), располагаются ниже, чем в структурно-заэвтектических, и таким образом скорость образования зародышей нафталина и бензойной кислоты при эвтектическом превращении остается меньшей, чем скорость образования зародышей камфоры. Поэтому введение указанного модификатора не приводит к превращению монокристальной фазы в диспергированную, и наоборот.

С целью повышения границы метастабильности жидкости для сплавов, у которых кристаллизация начинается с выделения кристаллов нафталина или бензойной кислоты, до таких пределов, чтобы эвтектическая кристаллизация этих сплавов начиналась при небольших переохлаждениях относительно эвтектической температуры, вводились тонко измельченные

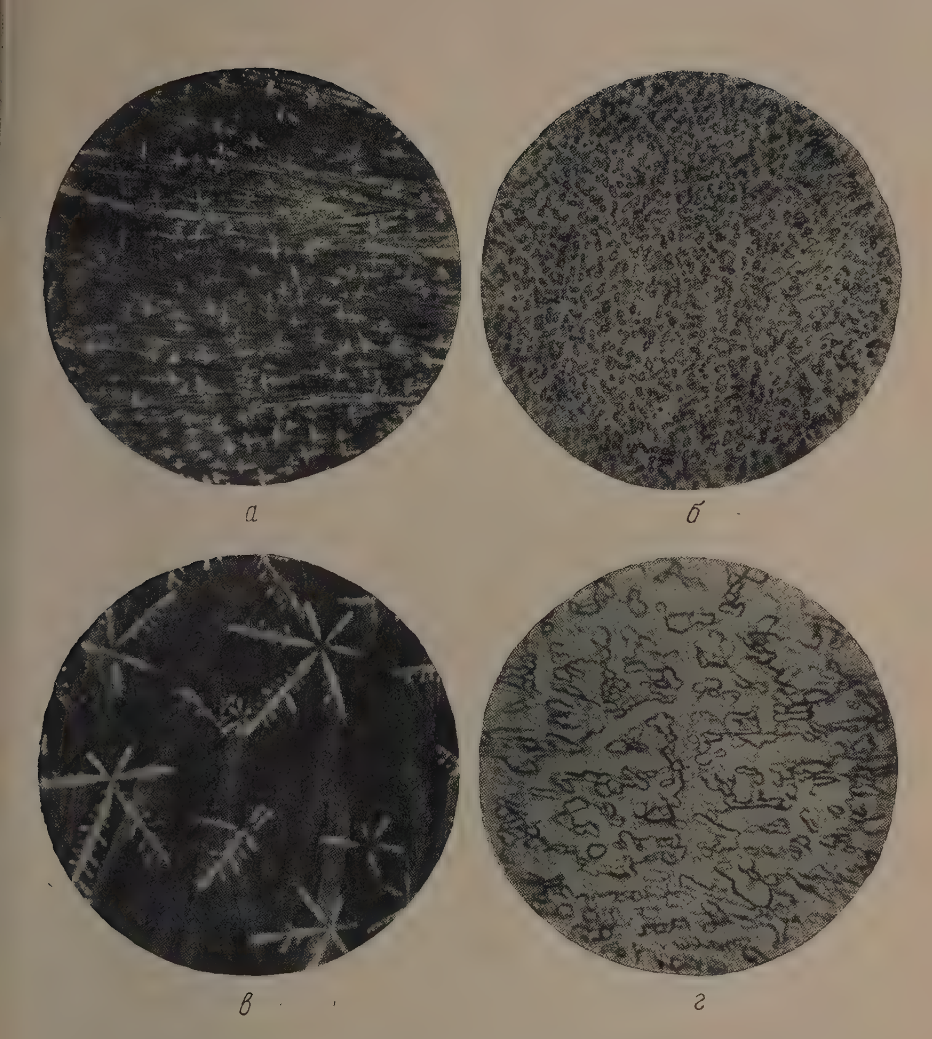


Рис. 3. *а* — немодифицированный доэвтектический сплав камфора — нафталин. Дендриты — камфора, темное поле — эвтектика волокнистого строения, ×50; *б* — тот же сплав — модифицированный. Общий светлый фон — камфора первичная и эвтектическая. Светлые включения — нафталин, ×50; *в* — немодифицированный доэвтектический сплав камфора — бензойная кислота. Дендриты — камфора, темное поле — эвтектика перистого строения, ×50; *г* — тот же сплав — модифицированный. Общий светлый фон — камфора первичная и эвтектическая. Светлые включения — бензойная кислота, ×50

(поперечник частиц был меньшим 0,0002 мм) кристаллики слюды (мусковита).

Частицы слюды оказались активными затравками для нафталина и бензойной кислоты и неактивными для камфоры. В результате введения 0,4% пальмитиновой кислоты и 1% слюды диаграммы кристаллизации сплавов камфоры с нафталином и бензойной кислотой принимают вид, приведенный на рис. 2.

Такое комбинированное модифицирование сплавов приводит к тому, что горизонтальные участки границы метастабильности жидкости ($ВГМ_E$ и $НГМ_E$) для структурно-доэвтектических сплавов оказываются располо-

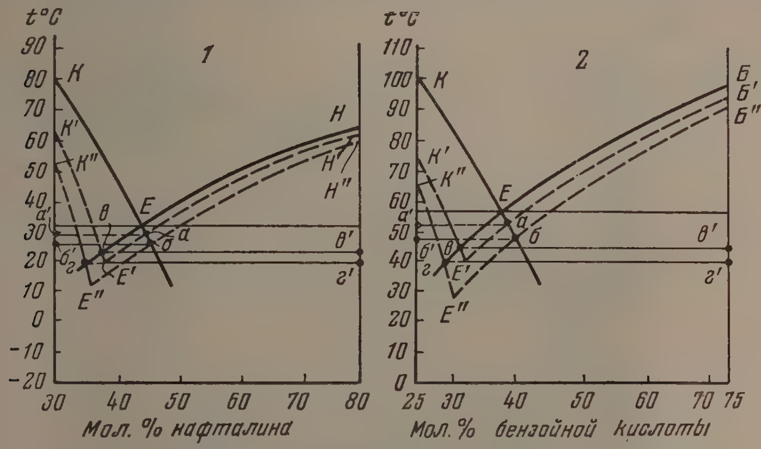



Рис. 2. *1*, *2* — диаграммы кристаллизации модифицированных сплавов камфора—нафталин и камфора—бензойная кислота; $K'E'H'(Б')$—верхняя граница метастабильности; $K''E''H''(Б'')$ — нижняя граница метастабильности; $a'E'в'$—$ВГМ_E$; $б'E''г'$ — $НГМ_E$

женными выше, чем для структурно-заэвтектических сплавов, т. е. переохлаждаемость первых сплавов к началу эвтектической кристаллизации оказывается меньше вторых. Поэтому при таком модифицировании оказалось возможным превратить монокристальную фазу эвтектических колоний в диспергированную, и наоборот.

Микроскопический анализ показал, что в модифицированных сплавах монокристальную основу колоний составляет камфора, а диспергированными фазами являются либо нафталин, либо бензойная кислота (рис. 3).

Число включений нафталина или бензойной кислоты в эвтектической колонии зависит от числа введенных в сплав частиц слюды, а поскольку этих частиц вводилось много, эти фазы и оказались диспергированными.

В заключение опишем кристаллизацию модифицированного доэвтектического сплава, воспользовавшись для этого схематической диаграммой кристаллизации модифицированных сплавов камфоры и нафталина и камфоры и бензойной кислоты (рис. 4).

Кристаллизация этого сплава начинается с образования первичных кристаллов камфоры в интервале температур *1*—*2*. Первичная кристаллизация камфоры продолжается до температуры *3*, ниже которой возможна кристаллизация нафталина или бензойной кислоты на частицах слюды, т. е. делается возможной эвтектическая кристаллизация. При температурах выше *3* эвтектическая кристаллизация не происходит, так как остающаяся жидкость имеет состав, описываемый одной из точек кривой $Ea$, расположенной выше верхней границы метастабильности жидкости до начала выделения кристаллов бензойной кислоты. При температурах

ниже 3, состав жидкости, по крайней мере, в контакте с растущим кристаллами камфоры описывается одной из точек кривой *аб*, располо женной ниже верхней границы метастабильности, и поэтому начинаетс кристаллизация нафталина (бензойной кислоты), т. е. начинается эвтек тический распад жидкости. С увеличением переохлаждения от 3 до инкубационный период до начала эвтектической кристаллизации падае и при переохлаждении, близком к 4, уже в начале эвтектического распа да все частицы слюды оказываются внутри кристаллов нафталина ил бензойной кислоты. В контакте с кристаллами нафталина жидкост

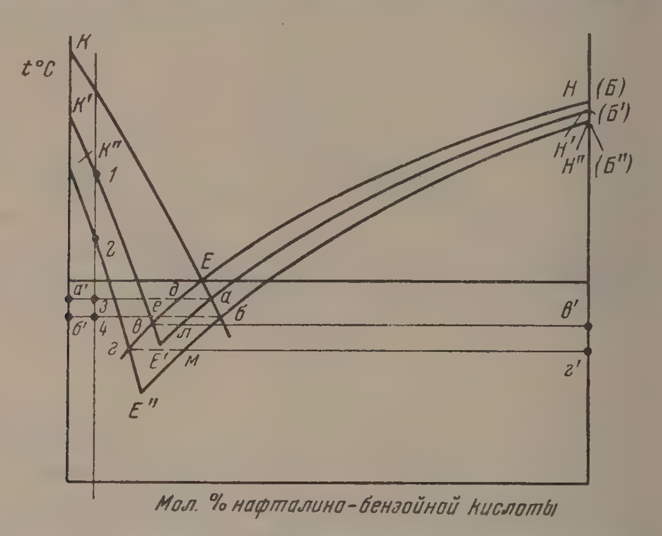



Рис. 4. Схематическая диаграмма кристаллизации модифицированных сплавов; *К'Е' Н'(Б')* — верхня граница метастабильности; *К''Е''Н''(Б'')* — нижняя граница метастабильности; *а'иЕ'лв'* — $ВГМ_Е$; *б'оЕ''мг'* $НГМ_Е$

принимает состав, описываемый одной из точек кривой *ед*, которая находится выше верхней границы метастабильности жидкости до начала кристаллизации камфоры, и поэтому при эвтектической кристаллизаци новых зародышей камфоры не образуется, и кристаллизация камфоры происходит только на базе первичных кристаллов ее, число которых оказывается во много раз меньшим числа введенных частиц слюды, на базе которых кристаллизуется нафталин или бензойная кислота. Поэтому камфора и образует монокристальную основу эвтектических колоний.

Проведенные опыты подтвердили практическую возможность коренного изменения строения эвтектической колонии, а именно: превращения монокристальной фазы в диспергированную, и наоборот. Такая возможность была предсказана по диаграмме кристаллизации. Это еще раз свидетельствует о целесообразности использования диаграмм кристаллизации для анализа структурообразования в сплавах.

## ВЫВОДЫ

1. Исходя из диаграммы кристаллизации, предсказана возможность видоизменения структуры эвтектических колоний, путем изменения границ метастабильности жидкости.

2. Осуществлено модифицирование сплавов эвтектического типа, приводящее к превращению монокристальной фазы эвтектической колонии в диспергированную, и наоборот, диспергированной в монокристаль

ную, в сплавах металлоподобных прозрачных веществ: камфоры с нафталином и камфоры с бензойной кислотой.

Если в эти сплавы одновременно ввести растворимую примесь — пальмитиновую кислоту — и нерастворимую — частицы слюды (мусковита), — то это комбинированное модифицирование приводит к тому, что камфора превращается в монокристальную фазу, а нафталин или бензойная кислота в диспергированную.

Металлургический институт
им. Сталина
Днепропетровск

Поступила
22.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. В. Гречный, Журн. физ. химии, 30, 184, 1956.
2. В. И. Данилов и Д. С. Каменецкая, Проблемы металловедения и физика металлов, Металлургиздат, 1951.
3. Я. В. Гречный, ДАН, 84, 535, 1952; 86, 977, 1952.

# МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

## III. ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ

*А. Е. Луцкий*

Температура кипения ($T_к$) является мерой кинетической энергии микрочастиц, необходимой для образования в жидкости разрывов пузырьков пара с упругостью, достаточной для преодоления внешнего давления. При том же внешнем давлении ($p$) значение $(T_к)_p$ является функцией свойств составляющих жидкость микрочастиц. Статистические соображения приводят к зависимости, по которой стандартное (при одной атмосфере) значение

$$T_к = \frac{0{,}678c\,|u_0|}{k\left[2{,}303\lg\frac{c\,|u_0|\,\gamma}{r_0^3} + 1{,}916 - 2{,}303\ \lg\ 1{,}01\cdot 10^6\right]}, \qquad (1)$$

где $c$ — число ближайших соседей данной молекулы, $|u_0|$ — минимальная потенциальная энергия взаимодействия пары молекул, $\gamma$ — коэффициент упаковки молекул, $r_0$ — равновесное расстояние между молекулами, $k$ — постоянная Больцмана [1]. Помимо недостаточной обоснованности той модели жидкости, которая лежит в основе вывода указанной зависимости, сами значения $u_0$, $r_0$, $c$ и $\gamma$ не являются независимыми переменными и в конечном счете определяются такими независимыми свойствами молекул, как их масса ($m$), размер ($V_М$), форма (ф), дипольный момент ($\mu$) и поляризуемость ($\alpha$). Применим к $(T_к)_p$ ранее предложенный метод [2] установления непосредственной связи между свойствами макротел и составляющих их микрочастиц.

### ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ НОРМАЛЬНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Пропорциональность $(T_к)_p$ изотопных соединений водорода $\sqrt{m}$ объясняют уменьшением с ростом массы молекул их нулевой энергии [3]. Однако эта зависимость не подтверждается данными для $(T_к)_p$ огромного числа такого рода соединений. У многих дейтеросоединений рост $(T_к)_p$, сравнительно с водородными, не соизмерим с ростом $\sqrt{m}$ (в 10—20 раз меньше) [4]; многие дейтеросоединения обладают, наоборот, меньшим (дейтеробензолы, дейтеропентан, иодистый дейтерий), другие — таким же значением $(T_к)_p$, что и водородные [4, 5]. Повидимому, изменение нулевой энергии оказывает второстепенное влияние на $T_к$; более решающим является влияние, хотя и незначительных, различий в других свойствах молекул изотопных соединений, а именно различий в поляризуемости и дипольном моменте молекул. Молекулы дейтеросоединений, как правило, обладают на 0,5—1% меньшей поляризуемостью [5, 6] и несколько большим (на 1—2%) дипольным моментом [7], чем молекулы соответствующих водородных соединений. Возможно, что именно эти два фактора, оказывающие взаимно противоположное влияние на $(T_к)_p$, и определяют то рост, то уменьшение, а в некоторых случаях, при компенсации их влияния, и неизменность $(T_к)_p$ дейтеросоединений, сравнительно с таковой водородных соединений.

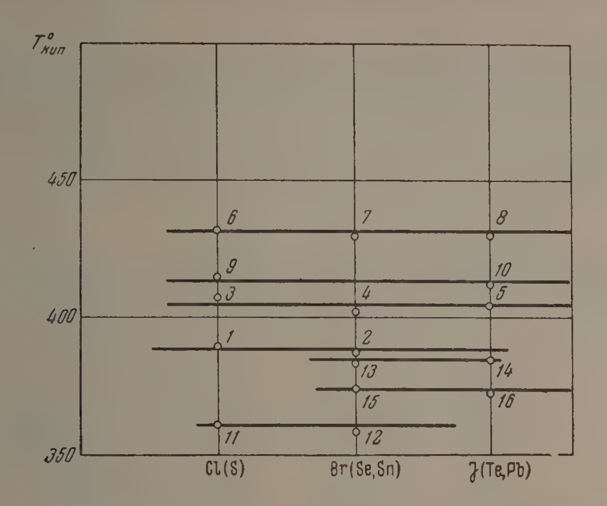



Рис. 1. *1* — н.$C_3H_7SeCH_3$; *2*—н.$C_3H_7SC_2H_5$; *3*—н.$C_6H_{13}Cl$; *4* — н.$C_5H_{11}Br$; *5* — н.$C_4H_9J$; *6* — н.$C_7H_{15}Cl$; *7* — н.$C_6H_{13}Br$; *8* — н.$C_5H_{11}J$; *9* — (н.$C_3H_7)_2S$; *10* — $(C_2H_5)_2Te$; *11* — $(C_2H_5)_2S$; *12* — $C_2H_5SeCH_3$; *13* — (н.$C_3H_7)_4Sn$; *14* — (н.$C_3H_7)_3PbC_2H_5$; *15* — (н.$C_3H_7)_3SnC_2H_5$; *16* — (н.$C_3H_7)_3PbCH_3$

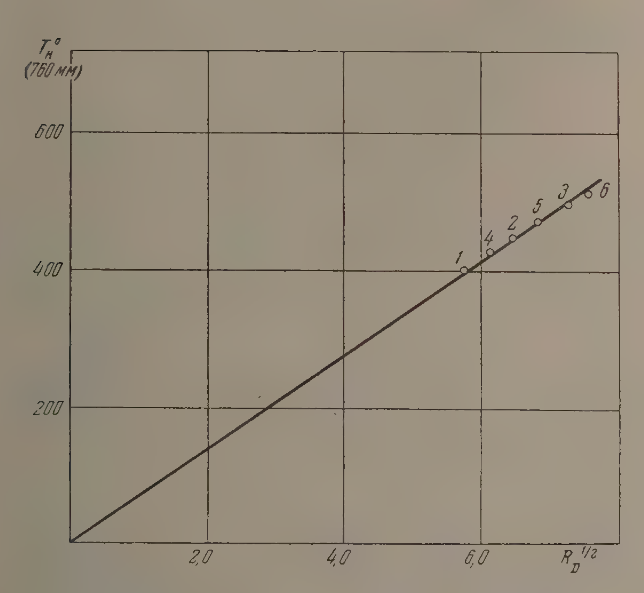



Рис. 2. *1* — н.$C_4H_9J$; *2* — н.$C_7H_{15}Br$; *3* — $C_{10}H_{21}Cl$; *4* — н.$C_5H_{11}J$; *5* — н.$C_8H_{17}Br$; *6* — н.$C_{11}H_{23}Cl$

Повидимому, непосредственно сама масса не оказывает сколько-нибудь существенного влияния на $(T_к)_p$. Это подтверждается и тем, что неизотопные соединения, резко отличающиеся массой (в 1,4—1,6 раза), но обладающие почти теми же остальными свойствами молекул (например, $CBrCl_3$ и $CFBr_3$; $C_2Cl_6$ и $C_2F_2Br_4$ и др.), имеют те же значения $(T_к)_p$. Очевидно, в первом приближении можно принять, что

$$[T_к]_{p,\phi,\mu,\alpha,v_м} = \text{const}. \qquad (2)$$

Это указывает на необоснованность многочисленных эмпирических формул, в которых $T_к$ в той или иной форме связана с массой молекул [8].

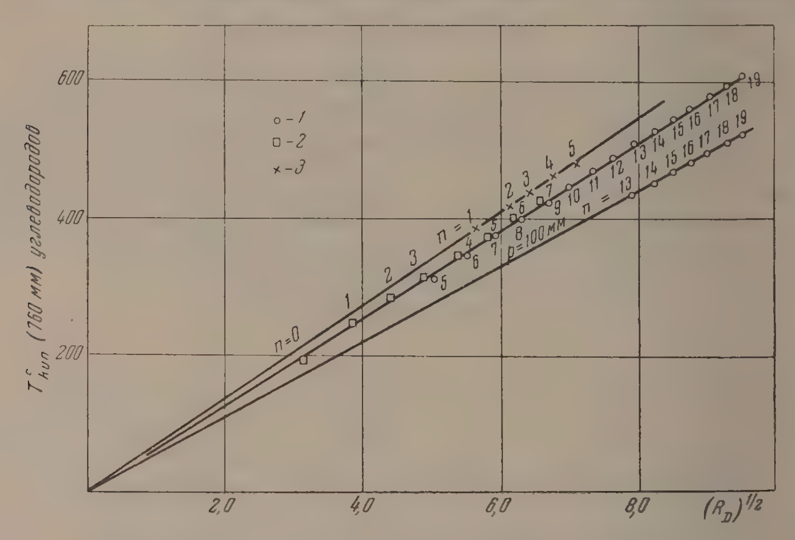



Рис. 3. *1* — $C_nH_{2n+2}$; *2* — $C_nH_{2n+1}C \equiv CH$; *3* — $C_6H_5C_nH_{2n+1}$

В действительности эти формулы лишь скрыто отражают через массу связь $T_к$ с другими свойствами молекул [9]. Именно поэтому они могут быть более или менее справедливыми лишь до тех пор, пока эти последние свойства симбатно изменяются с массой молекул, что, однако, имеет место далеко не всегда и не для всех свойств рассматриваемых микрочастиц.

У нормальных жидкостей кипение наступает при том же значении $V_{дв}/V_{св}$ (где $V_{дв}$ — объем, доступный для движения молекул, $V_{св}$ — весь свободный от молекул объем жидкости). Достижение этого соотношения (при $p = 760$ мм, равного $0{,}19 \pm 0{,}01$) как необходимого условия образования устойчивых при данном внешнем давлении пузырьков пара, очевидно, не зависит от самого размера молекул. Так, члены ряда гомоизологов I типа (рис. 1), молекулы которых отличаются лишь размером и массой, обладают почти теми же значениями $(T_к)_p$. Отклонение от среднего для ряда значения $(T_к)_p$, как правило, составляет менее $\pm$ 1% при закономерном росте в ряду размера молекул до 30%. Учитывая (2), можно принять, что $T_к$ в первом приближении не зависит и от размера молекул и

$$[T_к]_{p,\phi,\mu,\alpha} = \text{const}. \qquad (3)$$

Это указывает на несостоятельность многих эмпирических или полуэмпирических формул, связывающих $T_к$ непосредственно с $V_м$ или с по-

оянной ван-дер-Ваальса $b$ [10]. И в этом случае связь с $V_м$ скрыто ражает действительную зависимость $T_к$ от других свойств молекул и первую очередь от $\alpha$, изменяющейся, как правило, симбатно с $V_м$.

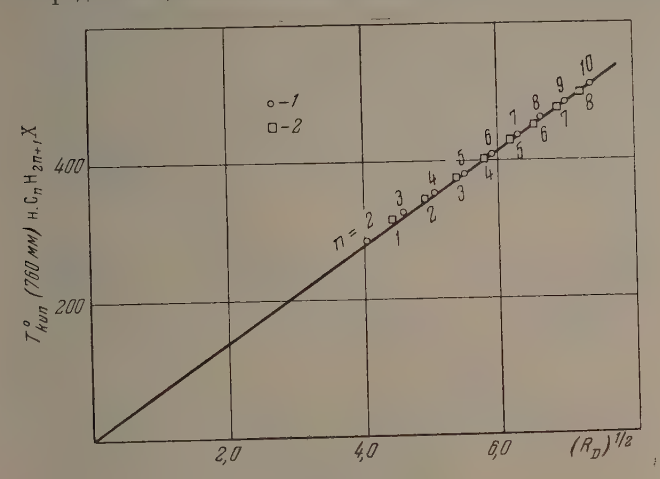



Рис. 4. $x$ *1* — Cl; *2* — J

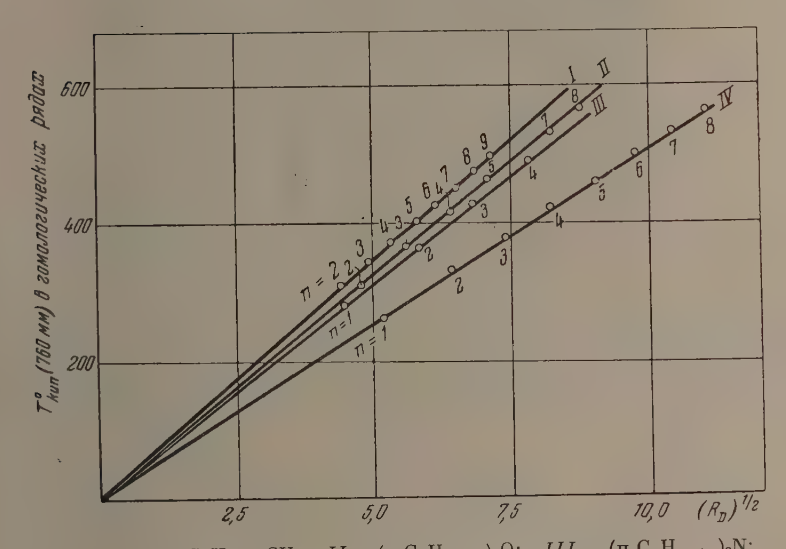



Рис. 5. *I* — н.$C_nH_{2n+1}SH$; *II* — (н.$C_nH_{2n+1})_2O$; *III* — (н.$C_nH_{2n+1})_3N$; *IV* — (н.$C_nH_{2n+1})_3P$ (50 мм)

Данные для $(T_к)_p$ гомоизологов II типа (рис. 2), молекулы которых отличаются друг от друга лишь размером и поляризуемостью, приводят, учитывая [3], к зависимости:

$$[T_к]_{p,\phi,\mu} = \text{const}\,(\alpha)^{1/2}$$

или, заменяя поляризуемость на молярную рефракцию $R_D$:

$$[T_к]_{p,\phi,\mu} = \text{const}\,(R_D)^{1/2}. \qquad (4)$$

Зависимости (2) и (3) предполагают, что соотношению (4) должны подчиняться и соединения, принадлежащие к тому же гомологическому ряду, а также члены ряда изологов с теми же значениями дипольных моментов молекул. Действительно, в самых разнообразных гомологических рядах, члены которых, как правило, начиная с третьего или четвертого обладают тем же значением дипольного момента молекул, $(T_к)_p$ растет

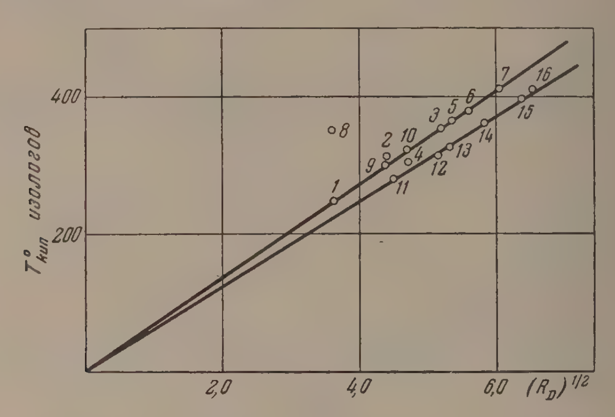



Рис. 6. *1* — $(CH_3)_2O$; *2* — $(CH_3)_2S$; *3* — $(CH_3)_2Te$; *4* — $(C_2H_5)_2O$; *5* — $(C_2H_5)_2S$; *6* — $(C_2H_5)_2Se$; *7* — $(C_2H_5)_2Te$; *8* — $C_2H_5OH$; *9* — $C_2H_5SH$; *10* — $C_2H_5SeH$; *11* — $N(CH_3)_3$; *12* — $P(CH_3)_3$; *13* — $As(CH_3)_3$; *14* — $N(C_2H_5)_3$; *15* — $P(C_2H_5)_3$; *16* — $As(C_2H_5)_3$

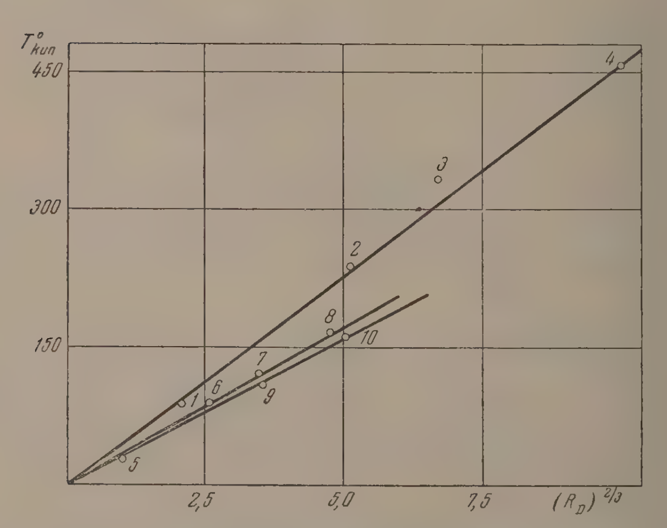



Рис. 7. *1* — $F_2$; *2* — $Cl_2$; *3* — $Br_2$; *4* — $J_2$; *5* — Ne; *6* — Ar; *7* — Kr; *8* — Xe; *9* — $CH_4$; *10* — $SiH_4$

пропорционально $R_D^{1/2}$ (рис. 3, 4 и 5). То же имеет место и в рядах изологов (рис. 6). Как и в случае поверхностного натяжения [2], суммарный эффект поляризуемости на $T_к$ зависит, однако, от формы и при удлинении углеводородной цепи и от степени полярности молекул. Судя по данным для изологов, изменение $\alpha$ молекулы за счет функциональных

групп вызывает рост $T_к$ пропорционально $R_D^{1/2}$. Лишь у молекул со сферической или близкой к ней симметрией (рис. 7 и 8) $T_к \approx R_D^{2/3}$. Характерно, что этой же зависимости подчиняются и сферически симметричные атомы элементов нулевой группы. Увеличение $\alpha$ молекул за счет удлинения углеводородной цепи в гомологических рядах лишь в случае неполярных и низкополярных молекул вызывает рост $T_к \approx \alpha^{1/2}$. В случае высокополярных (кетонов, нитрилов) или ассоциированных соединений $T_к$ с удлинением углеводородной цепи растет уже пропорционально $\alpha^{1/3}$ [11]. Повидимому, характер и сила взаимной ориентации молекул оказывают влияние на степень проявления дисперсионных сил.

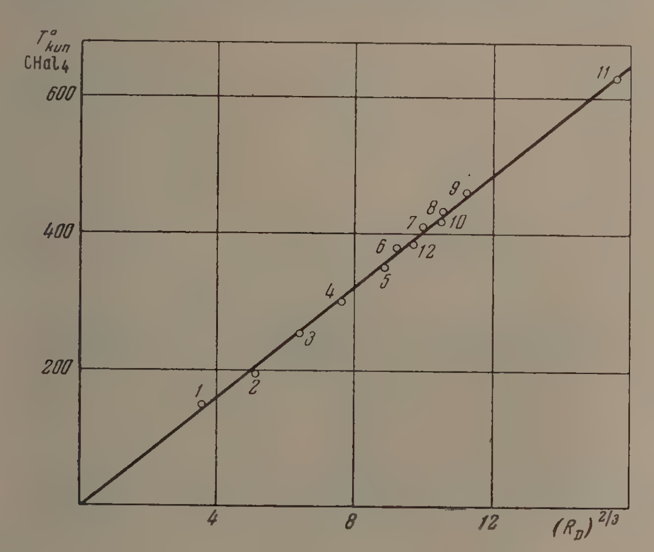



Рис. 8. 1 — $CF_4$; 2 — $CF_3Cl$; 3 — $CF_2Cl_2$; 4 — $CFCl_3$; 5 — $CCl_4$; 6 — $CCl_3Br$; 7 — $CCl_2Br_2$; 8 — $CClBr_3$; 9 — $CBr_4$; 10 — $CCl_3J$; 11 — $CJ_4$; 12 — $CFBr_3$

Учитывая приближенную аддитивность молярной рефракции ($R_D = A + Bn$, где $A$ и $B$ — постоянные, а $n$ — число метиленовых групп) и аддитивность молекулярного веса ($M = A' + B'n$, где $A'$, $B'$ — постоянные) из (4), могут быть получены неоднократно предлагавшиеся для $T_к$ зависимости:

$$[T_к]_{p,\phi,\mu} = \text{const}\,(A + Bn)^{1/2} \quad \text{или} \quad [T_к]^2_{p,\phi,\mu} = a + bn \quad [12],$$

$$[T_к]_{p,\phi,\mu} = [A' + B'M]^{1/2} \quad [8], \qquad (5)$$

где $a$ и $b$ — постоянные.

Поскольку (4) неприменимо к гомологическим рядам высокополярных соединений и требует постоянства $\phi$ и $\mu$, естественно, что и зависимости (5) могут иметь лишь ограниченную область приближенного применения.

Зависимость (4) объясняет и характер изменения $(T_к)_p$ с $n$. Для двух членов того же гомологического ряда:

$$\left[\frac{T_{к(n+1)}}{T_к(n)}\right]_{p,\phi,\mu} = \left[\frac{R_{D(n+1)}}{R_D(n)}\right]^{1/2\ (\text{или}\ 1/3)}.$$

Поскольку $R_{D(n+1)} > R_{D(n)}$ и $T_{к(n+1)} > T_{к(n)}$, т. е. $(T_к)_p$ всегда растет с ростом $n$; по мере роста $n$ $\lim_{n\to\infty} \frac{R_{D(n+1)}}{R_{D(n)}} = 1$ и отсюда и $\lim_{n\to\infty} \frac{T_{к(n+1)}}{T_{к(n)}} = 1$, т. е. $\Delta T_к$ в ряду постепенно снижается [13].

При помощи (4) можно объяснить и приближенность зависимости $T_к$ изологов от номера периода гетероатома [14, 9] или от $T_к$ жидких элементов нулевой группы [15]. Вызвано это тем, что поляризуемость связей

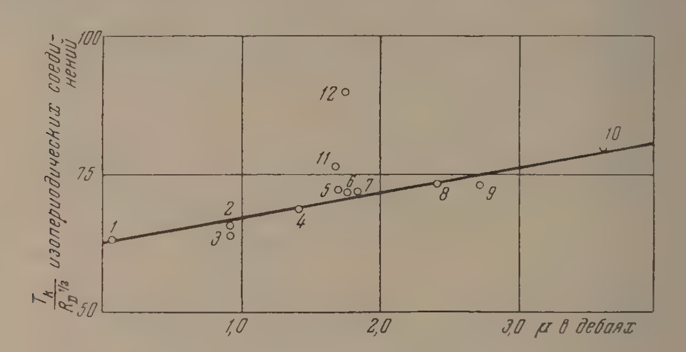



Рис. 9. *1* — н.$C_7H_{16}$; *2* — (н.$C_3H_7)_2NH$; *3* — (н.$C_3H_7)_2O$; *4* — н.$C_6H_{13}NH_2$; *5* — н.$C_3H_7COOCH_3$; *6* — $C_2H_5COOC_2H_5$; *7* — $CH_3COOC_3H_7$-н; *8* — н.$C_5H_{11}CHO$; *9* — $CH_3COC_4H_9$-н; *10* — н.$C_5H_{11}CN$; *11* — н.$C_6H_{13}OH$; *12* — н.$C_4H_9COOH$

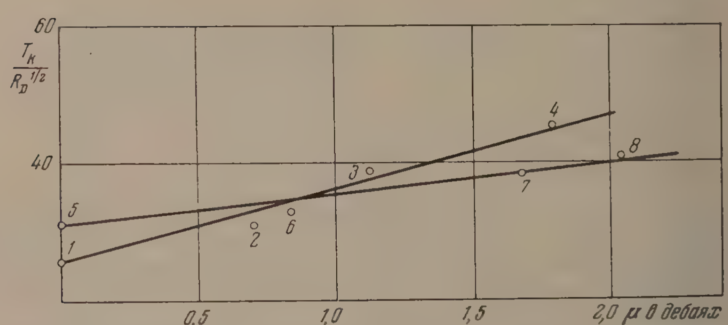



Рис. 10. *1* — $C(CH_3)_4$; *2* — $N(CH_3)_3$; *3* — $O(CH_3)_2$; *4* — $FCH_3$; *5* — $Si(C_2H_5)_4$; *6* — $P(C_2H_5)_3$; *7* — $S(C_2H_5)_2$; *8* — $ClC_2H_5$

не изменяется пропорционально номеру периода соответствующих элементов, а степень изменения $T_к$ с $\alpha$ в ряду элементов нулевой группы несколько отлична (рис. 7) от таковой у большинства изологов.

В рядах изопериодических соединений, члены которых различаются главным образом дипольным моментом, $T_к$ растет линейно с $\mu$ молекул

$$[T_к]_{p,\phi,\alpha} = A_1 + B_1\mu \qquad (6)$$

(где $A$ и $B$ — постоянные). Отклонение некоторых членов ряда (особенно у жирных соединений) от прямой вызвано небольшой, но все же имеющейся у них разницей в $\alpha$ молекул. Если учесть это различие и поль-

оваться не $T_к$, а значением приведенного свойства $T_к/R_D^{1/2}$, почти все лены ряда изопериодических соединений, кроме OH-содержащих (рис. 9), трого подчиняются зависимости:

$$\left[\frac{T_к}{R_D^{1/2}}\right]_{p,ф} = A_1^I + B_1^I\mu, \tag{7}$$

де постоянная $A_1^I$ равна, как и требовалось ожидать [2], значению $T_к/R_D^{1/2}$ члена ряда с $\mu = 0$ (углеводорода).

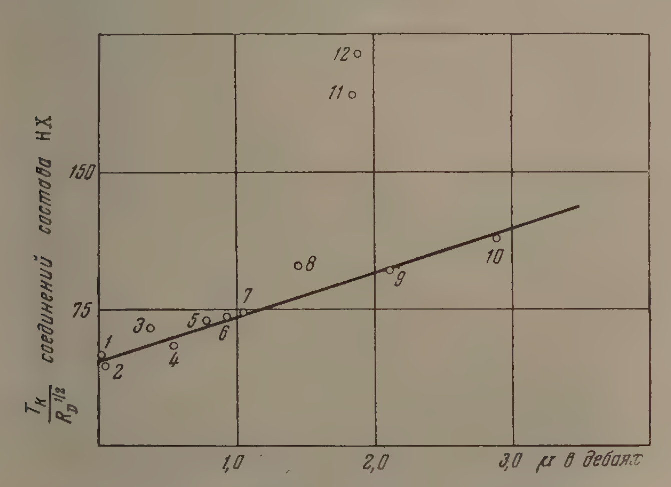



Рис. 11. $x = 1$ — $SiH_3$; 2 — $CH_3$; 3 — J; 4 — $PH_2$; 5 — Br; 6 — SH; 7 — Cl; 8 — $NH_2$; 9 — CHO; 10—CN; 11—OH; 12—F

В согласии с (7) во всех рядах соединений, члены которых заметно различаются всеми, кроме формы, свойствами своих молекул, например рядах изологов с различным $\mu$ молекул, изоэлектронных соединений -го и 3-го периодов (рис. 10), в рядах замещенных HX (рис. 11) и RX рис. 12) (где R — алкил, арил, а X — различные функциональные группы) $[T_к/R_D^{1/2}]_{p,ф}$ изменяется линейно с $\mu$ молекул. Зависимость (7) указывает а ошибочность распространенных утверждений о «подчиненной» роли, «весьма слабом» эффекте ориентационных сил на свойства макротел, возможности в связи с этим пренебрежения ими при рассмотрении войств [16], о заметной роли этих сил лишь в том случае, когда нали-ие диполя способствует ассоциации молекул [17].

Различие в форме молекул (распределении центров тяжести атомов молекуле) вызывает разницу и в распределении зарядов в квадруполь-ых и дипольных молекулах и отсюда в силах сцепления между моле-кулами [18]. Естественно, форма молекулы должна оказывать определен-ое влияние и на $T_к$. Действительно, значения $T_к$ соединений, молекулы которых отличаются лишь формой (и. — изоцепь; н. — нитевидная; ц. — циклическая; т. — тетраэдрическая), подчиняются, независимо от природы функциональных групп, следующим зависимостям:

$$\left[\frac{T_к\,(и.)}{T_к\,(н.)}\right]_{p,\alpha,\mu} = 0{,}97 \pm 0{,}01; \quad \left[\frac{T_к\,(ц.)}{T_к\,(н.)}\right]_{p,\alpha,\mu} = 1{,}05 \pm 0{,}03;$$
$$\left[\frac{T_к\,(т.)}{T_к\,(н.)}\right]_{p,\alpha,\mu} = 0{,}93 \pm 0{,}02. \tag{8}$$

Эти зависимости подобны (качественно) наблюдавшимся и в случае других свойств макротел [2].

Влияние формы проявляется и в эффекте экранирования полярных групп. Так, из метамерных соединений, обладающих почти теми же значениями свойств молекул и потому и близкими значениями $(T_к)_p$, члены ряда с экранированной функциональной группой обладают более

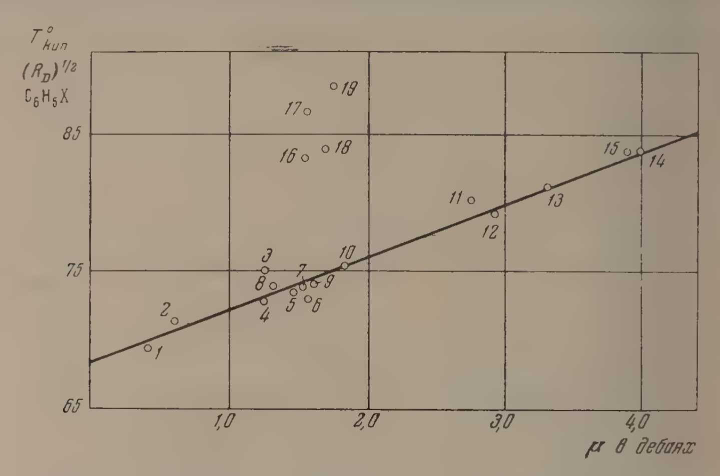



Рис. 12. $x =$ *1* — $CH_3$; *2* — $C{\equiv}CH$; *3* — $OCH_3$; *4* — $OC_2H_5$; *5* — F; *6* — Cl; *7* — Br; *8* — J; *9* — $N(CH_3)_2$; *10* — $COOC_2H_5$; *11* — CHO; *12* — $COCH_3$; *13* — $CH_2NO_2$; *14* — $NO_2$; *15* — CN; *16* — $NH_2$; *17* — OH; *18* — $CH_2OH$; *19* — $CH_2COOH$

низкими $(T_к)_p$ ($\sim$ на 3%), чем соответствующие метамеры с открытой функциональной группой (например, $C_2H_5COOC_2H_5$ и $HCOOC_4H_9$-н). Очевидно, молекулы с разной симметрией вовсе не эквивалентны в жидкости [9].

## ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Спирты, фенолы, карбоновые кислоты, вода, фтористый водород и др. обнаруживают (рис. 6, 9, 11 и 12) одинаковое по характеру и весьма значительное по размеру отклонение от значений $(T_к)_p$ или $(T_к/R_D^{1/2})$, рассчитанных для них по формулам (4), (6), (7), исходя из свойств их молекул. Спирты не подчиняются и зависимости (8), так как дают при циклизации циклические оксиды, обладающие меньшей, а не большей $T_к$, чем соответствующие соединения с нитевидной формой молекул. Температуры кипения спиртов, кислот, фенолов $\sim$ в 1,2 раза выше температуры кипения метамерных им эфиров, обладающих почти теми же свойствами молекул. Замещение водорода какой-либо функциональной группы, например SH или CHO, на алкил всегда сопровождается вследствие роста при этом $\alpha$ молекулы увеличением $T_к$, причем $\Delta T_к$ при этом близок к таковому при соответствующем удлинении углеводородной цепи:

$$\frac{\Delta T'_к}{\Delta T''_к} = \frac{T_{к(C_nH_{2n+1}XH)} - T_{(C_nH_{2n+1}XC_{n'}H_{2n+1})}}{T_{к(C_nH_{2n+1}XH)} - T_{к(C_{n'}H_{2n'}C_nH_{2n}XH)}} \approx 1. \qquad (9)$$

В случае же спиртов, фенолов и кислот замещение водорода гидроксила на алкил сопровождается, наоборот, резким уменьшением $T_к$. В результате эти соединения не подчиняются и соотношению (9).

Указанное поведение ОН-содержащих соединений связано с тем, что ни ассоциированы и состоят не из отдельных молекул, а из их комлексов, образовавшихся за счет водородных связей между молекулами. В результате свойства такого рода макротел определяются уже не свойтвами их молекул, а свойствами комлексов молекул. Это доказывается нормальным поведением гидроксилодержащих соединений с внутриолекулярной водородной связью, и поэтому лишенных способности к бразованию указанных комплексов в колько-нибудь заметном размере. Такого рода соединения (ортонитроенол, ортооксибензальдегид и др.) одчиняются, несмотря на наличие ОН-группы, установленным выше

| Соединение $C_nH_{2n+1}X$ | $zT_к$ | |
|---|---|---|
| | X = OH | X = COOH |
| $n = 3$ | 1,44 | 1,84 |
| $n = 4$ | 1,34 | 1,74 |
| $n = 5$ | 1,26 | 1,61 |
| $n = 6$ | 1,16 | 1,51 |
| $n = 7$ | 1,14 | 1,44 |

акономерностям изменения $T_к$ и $(T_к/R_D^{1/2})$ у молекулярных жидкостей 18]; они обладают почти таким же значением $T_к$, как и их метамерные фиры, а при образовании эфиров у такого рода соединений имеет место акже рост, а не снижение $T_к$ [19]. В результате эти соединения подиняются и зависимости (9), например:

$$\frac{T_{к[o\text{-}C_6H_4(CHO)OH]} - T_{к[o\text{-}C_6H_4(CHO)OCH_3]}}{T_{к[o\text{-}C_6H_4(CHO)OH]} - T_{к[o\text{-}C_6H_4(COCH_3)OH]}} = 0{,}55.$$

Поскольку поляризуемость молекул лишь незначительно изменяется ри образовании комплексов, зависимость (7) преобразуется для ассоциированных соединений в формулу:

$$[T_{к(ассоц.)}]_{p,ф} = (zR_D)^{1/2}\,[A + B\mu'], \tag{10}$$

где $z$ — число, а $\mu'$ — дипольный момент молекул в комплексе. Из (10), ринимая значения постоянных $A$ и $B$ для соответствующего ряда замещенных, можно приближенно рассчитать величину $z$ при температуре кипения (таблица).

Очевидно, низшие кислоты почти нацело ассоциированы и при температуре кипения; у большинства же кислот и особенно спиртов при $T_к$ число ассоциированных молекул резко снижается.

## ВЫВОДЫ

1. Установлены зависимости между значениями температур кипения и свойствами молекул.

2. На основании установленных зависимостей объяснен характер изменения температуры кипения в различных рядах соединений: гомологических, рядах изологов, изоэлектронных соединений, замещенных и др.

3. Установлены критерии меж- и внутримолекулярной ассоциации по данным для температур кипения жидкостей.

Харьковский политехнический
институт им. В. И. Ленина

Поступила
22. VI. 1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Lennard-Jones, A. Devonshire, Proc. Roy. Soc., 165, 1, 1938; С. Глесстон, Теоретическая химия, ИИЛ, 1950, стр. 570—571.
2. А. Е. Луцкий, Журн. физ. химии, 29, 983, 1162, 1955.
3. A. Friedman, D. White, H. Johnston, Journ. Chem. Phys., 19, 26, 1951.

4. K. Clusius, Zs. Elektroch., 44, 21, 1938; J. Zanetti, D. Sickman, Journ. Amer. Chem. Soc., 58, 2034, 1936; И. Киршенбаум. Тяжелая вода, ИИЛ, 1953, стр. 23.
5. C. Ingold, C. Raisin, C. Wilson, Journ. Chem. Soc., 915, 1936; D. Stedman, Canad Journ, Res., B13, 114, 1935; J. Bates, J. Halford, L. Anderson, Journ. Chem. Phys., 3, 531, 1935.
6. J. Dixon, R. Schiessler, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 2197, 1954; T. Larsen, Zs. Phys., 111, 391, 1938.
7. H. Müller, Phys. Zs., 35, 1009, 1934; P. Aladie, G. Champetier, C. R., 200, 1590, 1935; R. Bell, Trans. Farad, Soc., 31, 1345. 1935; R. Bell, J. Coop, Trans. Farad Soc., 34, 1209, 1938; J. de Bruyne, C. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 1203, 1435.
8. C. Boggia-Lera, Gazz. Chim. Ital., 29, 441, 1899; G. Longinescu. Journ. Chim. phys., 6, 552. 1908; В. Никифоров, Журн. физ. химии, 9, 449, 1937; K. Burnop, Journ. Chem Soc., 1614, 1938; K. Billig, Ber, 76, 300, 1943.
9. W. Kumler, Journ Amer Chem. Soc., 57, 603, 1935; M. Martinet, Bull. Soc. chim. Fr., 1948, стр. 71; L. Pauling, General Chemistry, N. Y., 1948, стр. 267, 268.
10. F. Schuster, Zs. Elektroch., 32, 188, 1926; Н. Никольский, Бюлл. Всес. об-ва им. Д. И. Менделеева, № 10, 18, 1941.
11. А. Е. Луцкий, Журн. общ. химии, 25, 1086, 1092, 1955.
12 A. Aten, Journ. Chem. Phys., 5, 260, 1937; F. Klages, Ber., 76, 789, 1943; M. Fein, C. Fischer, Journ. Org. Chem., 13, 749, 1948.
13. Р. Креман, М. Пестемер, Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, 1939, стр. 187, 189.
14. Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947, стр. 285; R. Taft, H. Sisler, Journ. Chem. Educ., 24, 175, 1947.
15. J. Durand, Bull. Soc. chim. Fr. (5), 3, 1382, 1936.
16. F. London, Trans. Farad, Soc., 33, 11, 26, 1937; K. Altenburg, Koll. Zs., 119, 38, 1950; В. Хюккель, Теоретич. основы органической химии, т. II, 1934, стр. 120, 122—123, 129 и др.
17. S. Benson, Journ. Chem. Phys., 15, 37, 1947; L. Grünberg, A. Nisson, Trans. Farad. Soc., 45, 125, 1949; V. Burnop, Journ. Chem. Soc., 1617, 1933.
18. А. Е. Луцкий, Журн. общ. химии, 24, 440, 1954.
19. В. Уфимцев, ДАН, 49, 434, 1945; M. Martinet, Bull. Soc. chim. Fr, 1948, стр. 71; W. Prey, H. Berbalk, Mon., 82, 990, 1951.

# ТЕОРИЯ ДИНАМИКИ ИОННОГО ОБМЕНА

## III. ДИНАМИКА И КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА ПРИ ЛИНЕЙНОЙ ИЗОТЕРМЕ

*В. В. Рачинский и О. М. Тодес*

Динамика и кинетика сорбции при линейной изотерме теоретически и экспериментально исследовались для процесса молекулярной сорбции [1—4]. Аналогичная задача решалась для процесса динамики теплообмена между потоком газа и шихтой [5—9].

Так как изотерма ионного обмена при константе обмена $k = 1$ является линейной [10,11], то представляется возможным использовать методы исследования динамики молекулярной сорбции и динамики теплообмена для решения аналогичной задачи динамики ионного обмена. Подобные попытки уже имели место в литературе [11—15].

Рассмотрим постановку интересующей нас задачи.

Пусть имеется колонка ионообменного сорбента, насыщенного каким-либо определенным ионом. Будем в такую колонку вводить раствор электролита, содержащий ион с одинаковой сорбируемостью по сравнению с обменным ионом сорбента (например, ион радиоактивного изотопа). В силу этого условия константа обмена между ионом сорбента и ионом раствора будет равна единице.

Будем исходить из обычной системы дифференциальных уравнений, описывающих динамику сорбции в неравновесных условиях [10]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u\,\frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0 \tag{1}$$

и

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta\,(n - n'), \tag{2}$$

где $x$ — расстояние, отсчитываемое от начала колонки, в сантиметрах; $t$ — время в минутах; $u$ — линейная скорость потока раствора в колонке в см / мин.; $n$ и $N$ — концентрации введенного в колонку иона в растворе и в сорбенте, выраженные в мг-экв. / см слоя колонки; $n'$ — концентрация иона в растворе, соответствующая равновесию с концентрацией $N$ — иона в сорбенте; $\beta$ — константа скорости сорбции.

При константе обмена $k = 1$ величина $n'$ прямо пропорциональна $N$, т. е.

$$n' = hN. \tag{3}$$

Безразмерная величина $h$, названная в наших предыдущих работах ионным отношением, равна

$$h = \frac{n_0}{N_0} \tag{4}$$

и представляет собой отношение концентрации иона в исходном растворе $n_0$ к равновесной с ней емкости сорбента $N_0$. Используя (3), мы можем привести уравнение (2) к виду

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \beta\,(n - hN). \tag{5}$$

На входе в колонку, при $x=0$, непрерывно подается исходный раствор и устанавливается равновесие, т. е.

$$n(0, t)=n_0 \text{ и } N(0, t)=N_0. \tag{6}$$

В начальный момент времени, при $t=0$, обменивающегося иона во всей колонке еще не было, т. е.

$$n(x, 0)=0 \text{ и } N(x, 0)=0. \tag{7}$$

Вводя новые безразмерные переменные:

$$\frac{n}{n_0}=\varphi; \ \frac{N}{N_0}=\vartheta; \ \xi=\frac{\beta}{u} x \text{ и } \tau=h\beta\left(t-\frac{x}{u}\right), \tag{8}$$

можно привести исходную систему дифференциальных уравнений процесса (1) и (2) к виду

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau}=\varphi-\vartheta; \ \frac{\partial \varphi}{\partial \xi}=\vartheta-\varphi, \tag{9}$$

а граничные и начальные условия (5) и (6) к виду

$$\varphi(0, \tau)=1; \ \vartheta(0, \tau)=1; \ \varphi(\xi, 0)=0; \ \vartheta(\xi, 0)=0. \tag{10}$$

Решение системы уравнений (9) при граничных условиях (10) было дано рядом авторов [1, 2, 4—8] в несколько различной форме. К сожалению, это общее решение получается обычно в виде бесконечного ряда из специальных функций, не удобного для сопоставления с опытом. Протабулированные серии кривых (при $\xi=\text{const}$ или при $\tau=\text{const}$) показывают, что фронт сорбционной или тепловой волны распространяется по колонке, постепенно расширяясь. Для сопоставления экспериментальных кривых с протабулированными и для определения отсюда кинетических констант приходится применять громоздкие графические методы [16]. Поэтому целесообразно отказаться от громоздкого точного решения задачи и заменить его приближенным решением достаточно простой формы, удобным для сравнения с экспериментом.

## АСИМПТОТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ СИСТЕМЫ (9)

Для простого сопоставления с опытом результатов по динамике сорбции и динамике теплообмена под руководством одного из нас [3,9] было получено приближенное асимптотическое решение системы (9). Сопоставление его с графиками точных решений и опытная проверка [9] показали, что это решение достаточно хорошо описывает интегральные кривые в наиболее интересном для практики интервале изменения измеряемых величин $\varphi$ и $\vartheta$ примерно от 0,1 до 0,9.

При $\varphi$ и $\vartheta$ меньше 0,1, т. е. в начальных участках фронта сорбции, и больше 0,9, т. е. вблизи насыщения, погрешность асимптотического решения становится существенной. Однако как-раз в этих областях относительная погрешность измерений величин $\varphi$ и $\vartheta$ и соответственно $1-\varphi$ и $1-\vartheta$ также становится весьма значительной.

Для получения асимптотического решения будем считать, что фронт сорбции прошел вдоль колонки заметный путь (по сравнению с величиной $u/\beta$), и заменим граничные условия (10) приближенными:

$$\left.\begin{array}{ll}\text{при } \xi \rightarrow+\infty & \varphi(\infty, \tau)=0, \ \vartheta(\infty, \tau)=0, \\ \text{а при } \xi \rightarrow-\infty & \varphi(-\infty, \tau)=1, \ \vartheta(-\infty, \tau)=1.\end{array}\right\} \tag{11}$$

Вводя вместо независимых переменных $\tau$ и $\xi$ переменные $\tau$ и $\zeta$

$$\zeta=\xi-\tau \tag{12}$$

исключая из системы уравнений (9) переменную $\vartheta$, для второй пере-енной $\varphi$ получаем дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}=\frac{\partial^2\varphi}{\partial\zeta^2}-\frac{\partial^2\varphi}{\partial\zeta\partial\tau}. \qquad (13)$$

тбрасывая второе слагаемое в правой части, мы получаем приближен-ое уравнение

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\tau}=\frac{\partial^2\varphi}{\partial\zeta^2}. \qquad (14)$$

Решение этого уравнения, удовлетворяющее граничным условиям (11), ак известно, имеет вид

$$\varphi=0{,}5\left[1-\Phi\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{\tau}}\right)\right], \qquad (15)$$

де

$$\Phi(w)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int\limits_0^w e^{-w^2}dw \qquad (16)$$

сть так называемая функция Крампа или интеграл ошибок.

Подставляя полученное приближенное решение (15) в исходное пол-ое уравнение (13), можно оценить порядок погрешности, возникающей ри отбрасывании слагаемого $\partial^2\varphi/\partial\zeta\partial\tau$. При этом можно показать, что ри не слишком малых $\tau$ отброшенный член мал по сравнению с остав-енными в (14). Сопоставление полученного асимптотического реше-ия (15) с графиками точных решений показывает [3,9], что его по-решность не превышает 1—5% в интервале $0{,}1\leqslant\varphi\leqslant 0{,}9$.

Величина $\varphi=n/n_0$ характеризует в нашем случае концентрацию бменивающегося иона в растворе. Величина $\vartheta=N/N_0=hN/hN_0=$ $=n'/n_0$ характеризует концентрацию этого иона, сорбированного в той ке точке колонки.

В первом приближении $\vartheta\approx\varphi$, т. е. относительная разность между еравновесной и равновесной концентрациями иона в растворе

$$\alpha=\frac{n-n'}{n}=\frac{\varphi-\vartheta}{\varphi}\ll 1. \qquad (17)$$

огласно (9) и (15) можно дать оценку указанного приближения:

$$\alpha=\frac{\varphi-\vartheta}{\varphi}\approx\frac{e^{-\zeta^2/4\tau}}{2\sqrt{\pi\tau}\,[1-\Phi(\zeta/2\sqrt{\tau})]}. \qquad (18)$$

ри $\varphi=0{,}5$ (середина фронта сорбции) $\zeta=0$; $\tau_{0,5}=\xi_{0,5}$ и

$$\alpha_{0,5}\approx\frac{1}{2\sqrt{\pi\xi_{0,5}}}=\frac{\sqrt{u/\beta}}{2\sqrt{\pi x_{0,5}}}=\text{макс}. \qquad (19)$$

тсюда величина $x_{0,5}$ пути, пройденного серединой фронта сорбции, на оторром величина $\alpha_{0,5}$ уже не превышает, например, 0,1, равна

$$x_{0,5}=\frac{u/\beta}{4\pi\alpha_{0,5}^2}\approx 8\,u/\beta. \qquad (20)$$

## ВЫВОД РАСЧЕТНЫХ ФОРМУЛ

Переходя к размерным переменным, мы перепишем асимпто-ическое решение в виде

$$\varphi=\frac{n}{n_0}\approx\frac{N}{N_0}\approx\frac{S}{S_0}\approx 0{,}5\,[1-\Phi(w)], \qquad (21)$$

где $S = n + N$ — полная концентрация обменивающегося иона в данн[ом] месте колонки (и в растворе, и на сорбенте), а аргумент функции Крам[па]

$$w = \frac{\xi - \tau}{2\sqrt{\tau}} = \frac{(\beta / u)\, x - \beta h\, [t - (x/u)]}{2\sqrt{\beta h\, [t - (x/u)]}}. \qquad (22)$$

Согласно (21), каждому определенному значению концентрации $n/n_0 = \text{const}$ соответствует определенное значение аргумента $w = \text{const}$. Из (22) тогда можно найти теоретическую зависимость точки $x$, в которо[й] достигается данная концентрация, от времени $t$. Поскольку кинетическа[я] константа $\beta$ нам неизвестна заранее, а должна быть сама определена и[з] динамического опыта, то целесообразно формулу (22) преобразовать [к] виду

$$\frac{u}{\beta} = \frac{[x - h(ut - x)]^2}{4w^2 h (ut - x)}. \qquad (23)$$

Измеряя на опыте значения для точек фронта с некоторым определенны[м] значением $\varphi$ и $w$ в различные моменты времени $t$, можно проверит[ь] предсказываемое теорией постоянство выражения (23) и вычислить дина[-]мическую константу $u/\beta$.

Для средней точки фронта, для которой $S/S_0 \approx n/n_0 = 0{,}5$, из (21) следует, что $\Phi(w) = 0$ и $w = 0$. Если знаменатель в (23) равен нулю, то дл[я] этих точек и числитель также должен обращаться в нуль, т. е.

$$x - h(ut - x) = 0$$

или

$$x_{0,5} = \frac{hu}{1+h}\, t. \qquad (24)$$

Следовательно, средняя точка фронта всегда должна двигаться равно[-]мерно с постоянной скоростью

$$\frac{x_{0,5}}{t} = \frac{hu}{1+h} = \text{const}. \qquad (25)$$

Принимая во внимание, что $u = V/Qt$, где $V$ — объем введенного к моменту $t$ в колонку раствора в миллилитрах и $Q$ — свободное сечение колонки сорбента в $см^2$, преобразуем (25) к виду, удобному для дальнейших сопоставлений с опытом

$$\frac{x_{0,5}}{V} = \frac{1}{Q}\, \frac{h}{1+h}. \qquad (26)$$

Равенство (23) представляет собой квадратное уравнение относительно $x$. Решая это уравнение, получим

$$x = \frac{hu}{1+h}\, t - \frac{2huw^2}{\beta(1+h)^2} \pm \sqrt{\frac{4h^2u^2w^4}{\beta^2(1+h)^4} + \frac{4hu^2w^2}{\beta(1+h)^3}\, t}. \qquad (27)$$

Положительные значения параметра $w$ соответствуют точкам $S/S_0 < 0{,}5$, и для них перед корнем в (27) надо брать плюс. Отрицательные значения параметра $w$ соответствуют точкам $S/S_0 > 0{,}5$, и для них перед корнем в (27) надо брать знак минус. Так как

$$\Phi(-w) = -\Phi(w),$$

то точки фронта с одинаковыми по абсолютной величине значениями $w$ соответствуют концентрациям, на одинаковую абсолютную величину отличающимся от средней ($S = 0{,}5\, S_0$), как это показано на рис. 1.

При

$$V = Qut \gg \frac{u}{\beta}\, \frac{Qh}{1+h}\, w^2 \qquad (28)$$

второе слагаемое в подкоренном выражении (27) становится много больше первого, и точки фронта с данными значениями $w$ движутся по закону

$$x \approx \frac{hu}{1+h} t + w \sqrt{\frac{4hu^2}{\beta(1+h)^3} t}. \qquad (29)$$

Скорость перемещения этих точек вдоль колонки равна

$$\frac{dx}{dt} = \frac{hu}{1+h} + w \sqrt{\frac{hu^2}{\beta(1+h)^3 t}}.$$

Средняя точка фронта ($w = 0$; $S = 0{,}5\,S_0$) движется с постоянной скоростью, определенной выше соотношением (25). Передние точки фронта ($w > 0$; $S < 0{,}5\,S_0$) движутся быстрее, но скорость их перемещения постепенно убывает, стремясь к величине $hu / 1 + h$. Задние точки фронта ($w < 0$; $S > 0{,}5\,S_0$) движутся медленнее, но скорость их перемещения постепенно возрастает, стремясь к тому же значению $hu / 1 + h$.

Определим «ширину» фронта распределения концентрации обменивающегося иона как расстояния между симметричными относительно $S = 0{,}5\,S_0$ точками колонки со значениями $w_{1,2} = \pm |w|$.

Это расстояние согласно (27) равно

$$x_1 - x_2 = 2 \sqrt{\frac{4h^2u^2w^4}{\beta^2(1+h)^4} + \frac{4hu^2w^2}{\beta(1+h)^3} t} \qquad (30)$$

и постепенно возрастает со временем.

S/S₀ 1 0,5 0
$w_2 = -|w|$
$w = 0$
$w_1 = +|w|$
$x_2$ $x_{0,5}$ $x_1$ $x$

Рис. 1. Форма фронта сорбционной волны

При не слишком малых временах, когда выполняется неравенство (28), можно считать, что

$$x_1 - x_2 \approx \sqrt{\frac{16\,hu^2w^2}{\beta(1+h)^3}} \sqrt{t} = \sqrt{\frac{16\,huw^2}{\beta Q(1+h)^3}} \sqrt{V}; \qquad (31)$$

на этой стадии динамики сорбций расширение фронта прямо пропорционально $\sqrt{t}$ или $\sqrt{V}$ (закон квадратного корня).

Уравнение (31) позволяет получить рабочую формулу для экспериментального определения динамической константы $u / \beta$:

$$\frac{u}{\beta} \approx \frac{Q(1+h)^3}{16\,w^2h} \frac{(x_1 - x_2)^2}{V}. \qquad (32)$$

При $h \ll 1$ рабочая формула принимает вид

$$\frac{u}{\beta} \approx \frac{Q}{16\,w^2h} \frac{(x_1 - x_2)^2}{V}. \qquad (33)$$

В более общем случае, когда неравенство (28) выполняется недостаточно хорошо, можно вывести другое соотношение непосредственно из (23).

Учитывая, что для точки $x_1$, значение $w_1 = +|w|$, а для симметричной точки $x_2$ соответствующее значение $w_2 = -|w|$, получаем

$$\sqrt{ut - x_1} = \frac{1}{|w|} \sqrt{\frac{\beta}{4hu}} [(1+h)\,x_1 - hut], \qquad (34)$$

$$\sqrt{ut - x_2} = -\frac{1}{|w|} \sqrt{\frac{\beta}{4hu}} [(1+h)\,x_2 - hut].$$

Складывая эти равенства и преобразуя, получаем

$$\frac{u}{\beta} = \frac{(1+h)^2}{4hw^2}\left(\frac{x_1 - x_2}{\sqrt{ut - x_1} + \sqrt{ut - x_2}}\right)^2. \quad (35)$$

Избавляясь от иррациональности в знаменателе и сокращая на $(x_1 - x_2)$, получим

$$\frac{u}{\beta} = \frac{(1+h)^2}{4hw^2}\left(\sqrt{ut - x_2} - \sqrt{ut - x_1}\right)^2 = \frac{(1+h)^2}{4hQw^2}\left(\sqrt{V - x_2Q} - \sqrt{V - x_1Q}\right)^2. \quad (36)$$

Соотношения (26), (32) и (36) дают расчетные формулы, позволяющие из экспериментальных данных определить величины $Q$ и $\beta$ для колонки.

## СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Для того чтобы осуществить условия, при которых константа ионного обмена равнялась единице и изотерма ионного обмена была линейной, удобно воспользоваться реакцией изотопного обмена:

$$R^-X^+ + \overset{*}{X}{}^+ \rightleftarrows R^-\overset{*}{X}{}^+ + X^+, \quad (37)$$

где $R^-$ — символ ионообменного сорбента, $X^+$ — обменный катион сорбента, $\overset{*}{X}{}^+$ — меченный изотопом катион раствора.

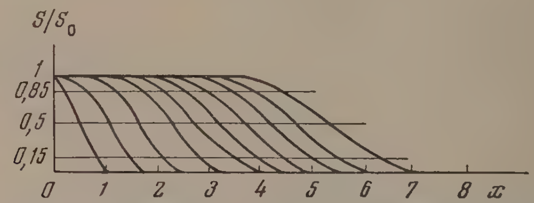



Рис. 2. Динамические кривые распределения меченого иона натрия в Na-обменной КУ-2

Методика измерения динамических кривых распределения меченых ионов в колонке на разных стадиях процесса сорбции была такой же, как и ранее в [10]. Колонка ионообменной смолы предварительно насыщалась немеченым ионом, а затем через нее пропускался раствор, содержащий такой же, но меченный радиоактивным изотопом ион. Распределение меченого иона вдоль колонки исследовалось при помощи счетной трубки Б-2М. Для диафрагмирования радиации изотопов применялись свинцовые блоки.

Приведем результаты обработки двух опытов:

Система $R^-Na^+ + \overset{*}{Na}{}^+ \rightleftarrows R^-\overset{*}{Na}{}^+ + Na^+$. Для опыта была взята катионобменная смола КУ-2. Способ подготовки колонок к опыту был описан ранее [10]. В колонку Na-обменной КУ-2 вводился отдельными порциями по 1 мл раствор $\overset{*}{Na}Cl$, содержащий в качестве индикатора изотоп $Na^{24}$. Исходная концентрация раствора была 5 мг $\overset{*}{Na}$/мл.

Скорость движения раствора над слоем сорбента $u_0 = 2{,}2$ см/мин. Полное сечение колонки $Q_0 = 0{,}24$ см².

Динамические кривые распределения меченого иона натрия представлены на рис. 2. По этим кривым были определены значения координат трех точек фронта, для которых $S/S_0$ равнялось 0,15; 0,5 и 0,85,

что соответствует согласно (21) значениям аргумента $w$, равным $+0{,}733$; $0{,}000$ и $-0{,}733$. Результаты измерений при различных $V$ сведены в табл. 1.

Таблица 1

**Результаты опыта с колонкой Na-обменной КУ-2**

| $V$, см³ | $x_{0,15}$ см | $x_{0,5}$ см | $x_{0,85}$ см | $(x_{0,15}-x_{0,85})^2$ см² | $\frac{(x_{0,15}-x_{0,85})^2}{V}$ см⁻¹ | $\sqrt{V-x_{0,85}Q}-\sqrt{V-x_{0,15}Q}$ см³/₂ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,8 | 0,5 | 0,2 | 0,36 | 0,36 | 0,044 |
| 2 | 1,4 | 1,0 | 0,6 | 0,64 | 0,32 | 0,041 |
| 3 | 2,1 | 1,6 | 1,2 | 0,81 | 0,27 | 0,038 |
| 4 | 2,8 | 2,3 | 1,7 | 1,21 | 0,30 | 0,041 |
| 5 | 3,4 | 2,7 | 2,1 | 1,69 | 0,34 | 0,042 |
| 6 | 3,9 | 3,2 | 2,5 | 1,96 | 0,33 | 0,042 |
| 7 | 4,4 | 3,7 | 2,9 | 2,25 | 0,32 | 0,041 |
| 8 | 5,0 | 4,2 | 3,4 | 2,56 | 0,32 | 0,041 |
| 9 | 5,5 | 4,7 | 3,8 | 2,89 | 0,32 | 0,041 |
| 10 | 6,2 | 5,3 | 4,4 | 3,24 | 0,32 | 0,041 |
| | | | | | Среднее 0,32 + 0,01 | Среднее 0,041+0,001 |

Перемещение средней точки фронта $S/S_0 = 0{,}5$, как это видно из рис. 3, происходит с постоянной скоростью, и таким образом теоретически выведенная формула (26) подтверждается данными этого опыта. Поэтому формулу (26) можно использовать для определения свободного сечения колонки $Q$. Для этого по графику рис. 3 была определена скорость перемещения средней точки фронта $x_{0,5}/V = 0{,}52$ см/мл. Была определена также по известному способу [17] величина ионного отношения $h$; для данной колонки оказалось $h = 0{,}08$. Тогда из (26) находим

$$Q = \frac{V}{x_{0,5}} \frac{h}{1+h} = \frac{0{,}08}{0{,}52 \cdot 1{,}08} = 0{,}14 \text{ см}^2. \quad (38)$$

Рис. 3. График движения средней точки фронта сорбционной волны меченого иона натрия в колонке Na-обменной КУ-2

Согласно (36) величина $\sqrt{V - x_{0,85}Q} - \sqrt{V - x_{0,15}Q}$ должна оставаться постоянной по мере продвижения фронта вдоль колонки и его расширения. Как видно из данных, приведенных в табл. 1, постоянство этой величины сохранится в пределах ошибок опыта, что является дополнительным подтверждением правильности рассчитанного выше свободного сечения $Q$. Подставляя полученное численное значение $\sqrt{V - x_{0,85}Q} - \sqrt{V - x_{0,15}Q} = 0{,}041$ см³ в (36), находим динамическую константу $u/\beta$:

$$\frac{u}{\beta} = \frac{1{,}08^2 \cdot 0{,}041}{4 \cdot 0{,}08 \cdot 0{,}14 \cdot 0{,}733^2} = 0{,}081 \text{ см}. \quad (39)$$

Согласно (28) можно определить минимальный объем раствора $V_{мин}$, при котором невозможно упрощение формулы (30) и замена ее приближен-

ной расчетной формулой (32):

$$V_{\text{мин}} = \frac{u}{\beta}\frac{Qh}{1+h}w^2 = 0{,}081\,\frac{0{,}14\cdot 0{,}08}{1{,}08}\,0{,}733^2 = 0{,}00045 \text{ мл.} \quad (40)$$

Поскольку первая экспериментальная кривая снята при $V = 1$ мл, то $V \gg V_{\text{мин}}$, и для определения динамической константы $u/\beta$ можно пользоваться расчетной формулой (32) или даже (33). По данным табл. 1 был построен график рис. 4 и определено, что

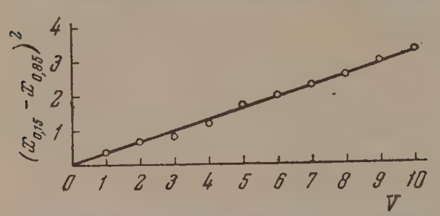



Рис. 4. График расширения фронта сорбционной волны меченого иона натрия в колонке Na-обменной КУ-2

$$\frac{(x_{0,15} - x_{0,85})^2}{V} = 0{,}32 \text{ см}^{-1}.$$

Отсюда

$$\frac{u}{\beta} = \frac{0{,}14\cdot(1{,}08)^3\cdot 0{,}32}{16\cdot(0{,}733)^2\cdot 0{,}08} = 0{,}083 \text{ см} \quad (41)$$

в хорошем согласии с (39).

Для расчета константы скорости сорбции $\beta$ возьмем среднее значение $u/\beta = 0{,}082$ см. Линейная скорость потока в колонке сорбента будет $u = u_0 Q_0 / Q = 3{,}8$ см/мин. Отсюда

$$\beta = \frac{3{,}8}{0{,}082\cdot 60} = 0{,}77 \text{ сек}^{-1}. \quad (42)$$

Полученное значение кинетической константы оказывается того же порядка, как и в исследованном нами ранее случае динамики ионного обмена при режиме параллельного переноса [10].

Система $R^-Rb^+ + \overset{*}{Rb}{}^+ \rightleftarrows R^-\overset{*}{Rb}{}^+ + Rb^+$. Была изготовлена колонка Rb-обменной смолы КУ-2. В колонку вводился раствор $\overset{*}{Rb}Cl$, содержащий в качестве индикатора изотоп рубидия-86. Исходная концентрация изотопа меченого рубидия была 0,05 мг-экв./мл. Вначале раствор вводился в колонку порциями по 1 мл и распределение меченого рубидия исследовалось при помощи счетчика после пропускания каждого миллилитра раствора. После того как через колонку было пропущено 10 мл раствора, величина последующих порций была увеличена до 10 мл.

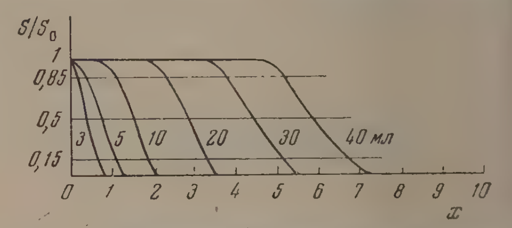



Рис. 5. Динамические кривые распределения меченого иона рубидия в Rb-обменной КУ-2

Для данной колонки $h = 0{,}018$; $Q_0 = 0{,}20$ см² и $u_0 = 1{,}6$ см/мин.

Динамические кривые распределения меченого иона рубидия показаны на рис. 5. Экспериментальные значения координат трех точек $x_{0,15}$, $x_{0,5}$ и $x_{0,85}$ приведены в табл. 2.

Движение средней точки фронта $x_{0,5}$ представлено на рис. 6.

Как видно, и в этом опыте мы получаем подтверждение теоретической зависимости (26). Рассчитанная отсюда площадь свободного сечения колонки оказалась $Q = 0{,}12$ см². Соответственно этому линейная скорость потока в колонке будет $u = 2{,}6$ см/мин.

На рис. 7 представлен график зависимости $(x_{0,15} - x_{0,85})^2$ от $V$. Эта зависимость, как и в предыдущем опыте, оказалась линейной, и расширение фронта пропорциональным $\sqrt{V}$. Численное значение отношения

Таблица 2

**Результаты опыта с колонкой Rb-обменной КУ-2**

| $V$ см³ | $x_{0,15}$ см | $x_{0,5}$ см | $x_{0,85}$ см | $(x_{0,15}-x_{0,85})^2$ см² | $\frac{(x_{0,15}-x_{0,85})^2}{V}$ см⁻¹ | $\sqrt{V-x_{0,85}Q}-\sqrt{V-x_{0,15}Q}$ см³/² |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 0,6 | 0,4 | 0,2 | 0,16 | 0,053 | 0,014 |
| 5 | 1,0 | 0,7 | 0,4 | 0,36 | 0,072 | 0,016 |
| 10 | 1,8 | 1,5 | 1,0 | 0,64 | 0,064 | 0,015 |
| 20 | 3,3 | 2,9 | 2,2 | 1,21 | 0,061 | 0,015 |
| 30 | 5,0 | 4,4 | 3,7 | 1,69 | 0,056 | 0,015 |
| 40 | 6,6 | 5,8 | 5,1 | 2,25 | 0,056 | 0,014 |
| | | | | | Среднее 0,060± ±0,005 | Среднее 0,0150 + ±0,0005 |

$x_{0,15} - x_{0,85})^2 / V = 0,060$ см⁻¹. Как показано в табл. 2, соблюдается также постоянство выражения $\sqrt{V - x_{0,85}Q} - \sqrt{V - x_{0,15}Q} = \text{const} = 0,015$ см$^{3/2}$.

Расчет динамической константы $u/\beta$ дает по формуле (36) $u/\beta = 0,050$ см и по формуле (32) $u/\beta = 0,049$ см. Если воспользоваться малостью величины $h$ и вести расчет по формуле (33), то получается

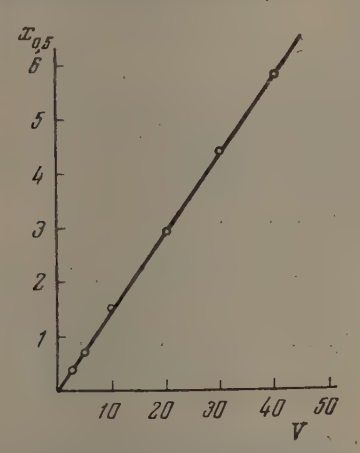


Рис. 6. График движения средней точки фронта сорбционной волны меченого иона рубидия в колонке Rb-обменной КУ-2

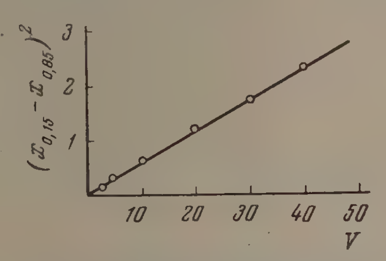


Рис. 7. График расширения фронта сорбционной волны меченого иона рубидия в колонке Rb-обменной КУ-2

менее точное значение $u/\beta = 0,047$ см. Пользуясь как наиболее точным первым из этих трех значений, можно определить кинетическую константу

$$\beta = \frac{2,6}{0,050 \cdot 60} = 0,87 \text{ сек}^{-1}. \qquad (43)$$

Приведенные в качестве примера две серии опытов подтверждают применимость развитой в предыдущих параграфах теории динамики и кинетики ионного обмена при линейной изотерме сорбции. Принимая во внимание приближенность теории и экспериментальные погрешности, можно сказать, что имеется вполне удовлетворительное согласие между полученными значениями констант скорости сорбции $\beta$, полученными в этих сериях опытов при $k_{1,2} = 1$, со значениями $\beta = 0,6 \div 0,7$ сек⁻¹, полученными ранее при $k_{1,2} < 1$ [10].

## ВЫВОДЫ

1. Рассмотрена задача динамики и кинетики ионного обмена при ко[нс]танте обмена $k_{1,2} = 1$ (линейная изотерма). Получено асимптотическ[ое] решение дифференциальных уравнений процесса.

2. Показано, что средняя точка фронта сорбционной волны движет[ся] вдоль колонки с постоянной скоростью.

3. Выведена формула для расширения фронта сорбируемого ион[а]. Показано, что на достаточном расстоянии от входа в колонку шири[на] фронта сорбции растет пропорционально $\sqrt{t}$.

4. При помощи радиохроматографического метода произведена эксп[е]риментальная проверка теории. Исследована динамика сорбции мечено[го] иона натрия на Na-обменной смоле КУ-2 и меченого иона рубидия на R[b]-обменной смоле КУ-2. Показано, что основные теоретические выводы н[а]ходятся в хорошем согласии с результатами эксперимента.

5. На основе разработанной теории дана экспериментальная оцен[ка] констант скорости сорбции ионов на смоле КУ-2. Полученные значени[я] кинетических констант находятся в удовлетворительном согласии с ран[ее] полученными значениями [10].

Сельскохозяйственная академия им. К. А. Тимирязева Москва

Поступила 22.VI.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Тихоно[в], Журн. физ. химии, 19, 253, 1945; 20, 1113, 1946; 23, 192, 1949.
2. Г. Томас, Сборник статей «Хроматография», ИИЛ, 1949.
3. Я. М. Биксон, Диссертация, М., Ин-т физ. химии, 1950.
4. C. G. Allander, Untersuchungen des Adsorptionsvorganges in Adsorbente[n]schichten mit linearer Adsorptionsisoterme, Stockholm, 1953.
5. A. Anzelius, Zs. angew. Math., u. Mech., 6, 291, 1926.
6. W. Nusselt, Zs. VDI, 71, 85, 1927.
7. T. E. W. Shuman, Journ. Frankl. Inst., 208, 407, 1929.
8. C. C. Furnas. Ind. Eng. Chem., 22 72, 1930; Bur. of Mines Bull., № 362, 193[2].
9. Б. Н. Ветров и О. М. Тодес, Журн. техн. физ., 25, 1227, 1242, 195[5].
10. О. М. Тодес и В. В. Рачинский, Журн. физ. химии, 29, 1591, 195[5].
11. Н. Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В. И. Андреев, Журн. физ. химии 28, 2006, 1953.
12. R. H. Beaton a. C. C. Furnas, Ind. Eng. Chem., 33, 1501, 1941.
13. F. du Domaine, R. L. Swain a. O. A. Hougen, Ind Eng. Chem. 35, 536, 1943.
14. H. C. Thomas, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 1664, 1944; см. также сборни[к] «Ионный обмен», ИИЛ, 1951.
15. G. E. Boyd, J. Schubert a. A. W. Adamson, Journ. Amer. Chem. Soc., 69, 2818, 1947; см. также сборник «Хроматографический метод разделения ионов» ИИЛ, 1949.
16. З. Ф. Чуханов и Е. А. Шапатина, Изв. АН СССР ОТН, № 7—8 746, 1945; № 4, 505, 1946.
17. Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон и Е. Н. Гапон, ДАН, 60, 1189, 1948.

# ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕРМИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ АДСОРБЦИИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*Н. М. Туркельтауб, В. И. Шварцман, В. В. Наумова и А. А. Жуховицкий*

Известен ряд методов определения изотерм адсорбции на основе хроматографических опытов [1—4].

Однако все известные методы хроматографического определения статики сорбции основаны на равновесной хроматографии, так как предполагают бесконечно большую скорость адсорбции и, кроме того, отсутствие различных факторов, приводящих к размазыванию фронта (диффузия, стеночный эффект и т. п.). Помимо этого, в литературе рассмотрен лишь случай выпуклой изотермы.

В случае фронтального анализа при вогнутой изотерме необходимо заменить адсорбционный опыт десорбционным; в случае прямолинейной изотермы метод Глюкауфа [2] вообще не применим.

Проведение опыта при условиях равновесной хроматографии весьма затруднительно, а отсутствие критерия соблюдения равновесности делает результаты измерений ненадежными.

Возникает задача разработки хроматографического метода определения термического уравнения адсорбции, в котором не требовалось бы соблюдения равновесности адсорбции. Ниже будет описан разработанный нами хроматермографический метод [5] и приведены результаты его проверки.

Рассмотрим вначале физический смысл этого метода.

Следует выяснить область выходной кривой, в которой наиболее стабильно выполняются условия равновесия в широком диапазоне изменения параметров. Можно показать, что такой областью являются точки, лежащие вблизи максимума выходной кривой. Действительно, очевидно, что в переднем фронте полосы в условиях малой скорости адсорбции будет иметь место отставание величины сорбции от равновесной ввиду того, что время контакта между газом и адсорбентом недостаточно для достижения равновесия. В замыкающей части полосы имеет место десорбция и, поскольку десорбция не успевает осуществляться, возникает избыток адсорбированного вещества. Таким образом естественно предположить, что в максимуме выходной кривой нет ни избытка, ни недостатка в сорбированном количестве, т. е. имеет место равновесная адсорбция. Действительно, ранее нами уже было показано [5], что в условиях стационарного опыта в максимуме выходной кривой осуществляется равновесная адсорбция.

Рассмотрим этот вопрос более детально.

Как известно [6], уравнение кинетики адсорбции можно записать следующим образом:

$$\frac{da}{dt} = \beta (c - y),$$

где $c$ — концентрация, $a$ — величина адсорбции, $y$ — равновесная концентрация, $\beta$ — кинетический коэффициент [5]. При стационарном процессе $a = f(y)$, где $y = x - wt$; здесь $x$ — расстояние, $t$ — время, $w$ — скорость

движения адсорбционной волны. Тогда

$$\frac{da}{dt} = -w\frac{dy}{dt},$$

и, следовательно,

$$-\frac{da}{dy} = \frac{\beta}{w}(c-y).$$

В точке, где $da/dy = 0$, т. е. в максимуме $a$, $c = y$, имеет место адсорбционное равновесие, несмотря на конечность скорости адсорбции ($\beta \neq \infty$), и диффузионное размазывание фронта.

Однако обычно эксперимент дает только значения $c$ и не позволяет непосредственно измерить значения $a$.

Для того чтобы определить величину $a$, обратимся к уравнению баланса [6]

$$-\alpha\frac{\partial c}{\partial x} + D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{da}{dt},$$

где $\alpha$ — линейная скорость, $t$ — время, $D$ — коэффициент диффузии.

При стационарном процессе

$$-\alpha\frac{dc}{dy} + D\frac{d^2c}{dy^2} = -w\frac{da}{dy} \tag{1}$$

или

$$\alpha c - D\frac{dc}{dy} = wa,$$

или

$$a = \frac{c}{\eta} - \frac{D}{w}\frac{dc}{dy}. \tag{2}$$

Следовательно, $a$ может быть вычислено из выходной кривой. Этот расчет требует знания коэффициента диффузии $D$.

Однако в максимуме выходной кривой $dc/dy = 0$ и

$$a_m = \frac{c_m}{\eta}. \tag{3}$$

Таким образом легко рассчитать величину $a$ в максимуме выходной кривой. Однако, строго говоря, в этой точке может отсутствовать адсорбционное равновесие, так как мы доказали выше, что оно осуществляется в максимуме $a$, а не $c$.

При отсутствии продольной диффузии ($D = 0$) максимумы $c$ и $a$ совпадают.

Действительно, из уравнения (2) при $D = 0$ следует, что $a' = c'/\eta$ и $c' = 0$ в той же точке, где $a' = 0$.

Таким образом в случае, когда роль диффузии в размазывании полосы существенно меньше, чем влияние криволинейности изотермы, легко определить термическое уравнение адсорбции по максимуму выходной кривой. Получив из опыта $c_m$ и $T$ (температуру), мы вычисляем $a_m$ по формуле (3).

Используя различные значения $\eta$ и нанося различные количества вещества, можно получить величины $a$ в широкой области температуры и концентрации.

Если $D \neq 0$, следует рассчитывать $a$ по уравнению (1), предварительно определив $D$ из выходной кривой.

Однако необходимость в таком усложненном расчете может возникнуть лишь в случае определения изотерм при высоких температурах, где основным размазывающим фактором является диффузия.

Вычислим расстояние между максимумами концентрации $c$ и адсорбированного количества $a$ на слое адсорбента в хроматермографическом опыте.

Как было указано ранее [7]

$$c = c_m e^{-\frac{k}{2} p^2}. \qquad (4)$$

Здесь $k = s\alpha / D$, $s = Q\gamma / RT_m^2$, $p$ — расстояние от положения максимума концентрации, $\gamma$ — градиент температуры печи.

Согласно уравнению (2),

$$\frac{da}{dy} = \eta^{-1} \frac{dc}{dy} - \frac{D}{w} \frac{d^2c}{dy^2},$$

а в максимуме

$$\eta^{-1} \frac{dc}{dy} - \frac{D}{w} \frac{d^2c}{dy^2} = 0.$$

Это уравнение позволяет определить значение $p$, отвечающее максимуму.

Используя (4), получим

$$p^2 + \frac{\alpha}{kD} p - \frac{1}{k} = 0$$

или

$$p = \frac{\alpha}{2kD} \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{4k^2D^2} + \frac{1}{k}}.$$

Приняв $\alpha \sim 1$ см / сек., $D \sim 0{,}1$ см² / сек., $\gamma \sim 3$ град. / см, $k = 1 \frac{1}{\text{см}}$, $Q \sim 6000$ кал / моль, $T \sim 350°$ К, получим $p \sim 0{,}1$ см.

Мы ограничимся рассмотрением изложенного простого варианта расчета, показывающего, что даже в наименее благоприятном случае (если размазывание определяется лишь продольной диффузией) расстояние между максимумами $a$ и $c$ невелико.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки метода мы исследовали адсорбцию бутана на силикагеле ШСК хроматермографическим и динамическим методами.

Бутан получали гидрированием бутилена, полученного дегидратацией бутилового спирта. После очистки бутана от непредельных углеводородов и других примесей чистота продукта проверялась на хроматермографе.

Силикагель при зернении 0,25—0,5 мм промывался дестиллированной водой до исчезновения реакции на Cl′ и сушился при температуре 200° до постоянного веса.

Измерение адсорбции проводилось на хроматермографе [8] при длине печи 40 см и длине слоя адсорбента 55 см. В качестве регистрирующего прибора применялся в большинстве случаев газовый интерферометр Цейсса с метровой камерой. Для высоких концентраций применялся также прибор ГЭУК-21, основанный на измерении теплопроводности газов. На холодный конец слоя адсорбента наносилось различное количество бутана (от 0,1 до 100 см³), после чего одновременно пропускался проявитель — воздух ($\alpha$ менялась от 10 до 100 см/мин.) и передвигалась электропечь с постоянным градиентом температуры ($w$ менялась от 1,5 до 5,5 см/мин.). Температура в печи менялась от 150 до 25°. В конце слоя помещалась нихром-константановая термопара для измерения температуры. Температура фиксировалась в момент, отвечающий максимуму выходной кривой.

Типичная выходная кривая изображена на рис. 1.

Таким образом каждый опыт приводит к определению двух величин: $c_m$ (концентрация в максимуме выходной кривой) и $T_m$ (температура, отвечающая максимуму выходной кривой). По величине $c_m$ вычислялось значение $a_m$ по формуле

$$a_m = c_m / \eta.$$

Таким образом результаты всех опытов можно представить в виде сети точек, отвечающих различным $T_m$ и $c_m$. Эти точки совместно с рассчитанными значениями $a_m$ характеризуют термическое уравнение адсорбции.

Для получения различных характеристик (изотерм, изобар и изостер) необходимо проведение соответствующих интерполяций.

Мы считаем рациональным нижеследующее графическое изображение экспериментальных данных. Как известно,

$$\left(\frac{\partial \ln c}{\partial T}\right)_a = \frac{Q}{RT^2}.$$

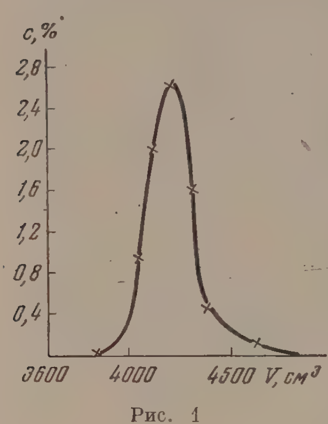



Рис. 1

Если пренебречь зависимостью теплоты адсорбции $Q$ от температуры, то

$$\ln c = -(Q / RT) + f(a).$$

Таким образом, если отложить по оси ординат $\ln c$, а по оси абсцисс $1/T$, то данные, отвечающие одинаковым $a$, должны лежать на одной прямой.

На рис. 2 ($\ln c_m$ против $1000/T$) изображены все опытные точки.

Поскольку сравнение полученных результатов проводилось с изотермами, снятыми динамическим способом, было целесообразно получить из указанной сети точек изотермы адсорбции. Для этого на графике (рис. 2) были проведены четыре прямые, параллельные оси ординат, отвечающие значениям $T_m = 327, 341, 349, 361, 381$ °K. Как видно из рисунка, часть опытных точек попадает на эти прямые.

Таблица 1

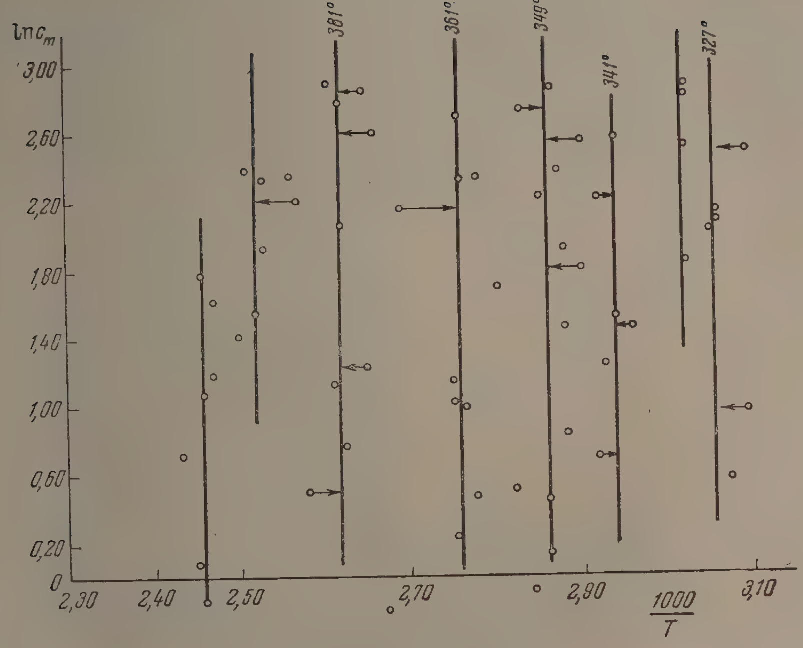
**Изотерма адсорбции, полученная хроматермографическим методом**

| $a$ см³/см³ | $c$ см³/см³ | $T$, °K | $a$ см³/см³ | $c$ см³/см³ | $T$, °K |
|---|---|---|---|---|---|
| 1,09 | 0,0175 | 326 | 2,69 | 0,1075 | 348 |
| 2,80 | 0,0755 | 328 | 0,67 | 0,0270 | 362 |
| 2,81 | 0,0760 | 328 | 0,79 | 0,0315 | 364 |
| 2,96 | 0,0800 | 327 | 0,45 | 0,0158 | 360 |
| 3,11 | 0,0840 | 327 | 0,36 | 0,0126 | 363 |
| 0,74 | 0,0200 | 342 | 1,84 | 0,1015 | 362 |
| 1,28 | 0,0345 | 341 | 1,92 | 0,1055 | 360 |
| 1,65 | 0,0455 | 340 | 2,67 | 0,1470 | 362 |
| 2,60 | 0,0910 | 342 | 0,40 | 0,0215 | 381 |
| 3,25 | 0,1300 | 340 | 0,55 | 0,0303 | 393 |
| 0,42 | 0,0114 | 349 | 1,28 | 0,0900 | 389 |
| 0,38 | 0,0157 | 349 | 2,30 | 0,1610 | 382 |
| 1,23 | 0,0430 | 347 | 2,39 | 0,1670 | 381 |
| 1,77 | 0,0620 | 344 | 2,56 | 0,1790 | 383 |
| 2,30 | 0,0920 | 351 | | | |

Данные для близлежащих точек (на рисунке они отмечены стрелками) пересчитывались на основе соответствующей интерполяции. Все использованные точки охарактеризованы в табл. 1.

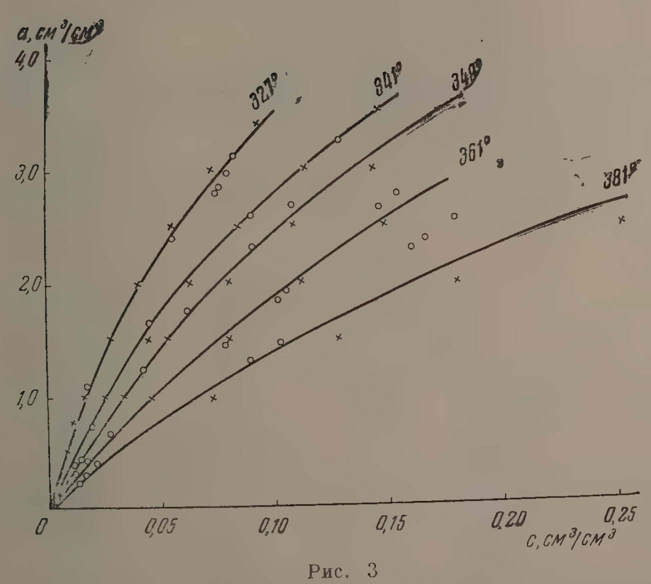
На рис. 3, передающем изотермы адсорбции, кружками изображены точки, полученные указанным способом.

Перейдем к описанию динамического метода определения изотерм адсорбции. Через U-образную трубку, содержащую 7,5 см³ силикагеля



ln c_m
3,00
2,60
2,20
1,80
1,40
1,00
0,60
0,20
0
2,30
2,40
2,50
2,70
2,90
3,10
1000/T
381°
361°
349°
341°
327°


Рис. 2



a, см³/см³
4,0
3,0
2,0
1,0
0
0,05
0,10
0,15
0,20
0,25
c, см³/см³
327°
341°
349°
361°
381°


Рис. 3

и помещенную в термостате при соответствующей температуре, пропускалась смесь воздуха с бутаном заданной концентрации до насыщения адсорбента, после чего при температуре 100° производилась десорбция всего адсорбированного вещества воздухом в количестве 1 л, который собирали в калиброванную бюретку. После измерения на интерферометре концентрации этой смеси подсчитывалось количество адсорбированного вещества. Опыты были проведены при 273 и 293° К.

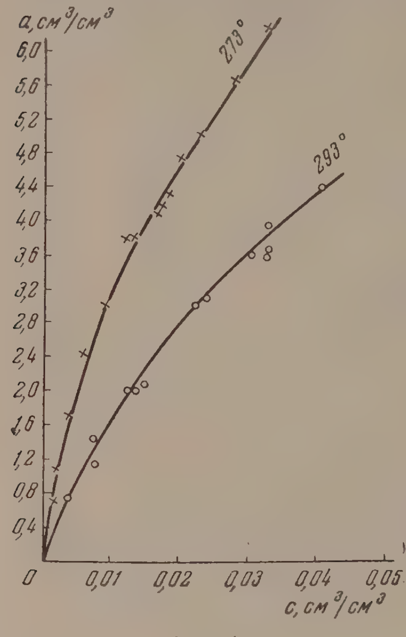



Рис. 4

Эти результаты представлены в табл. 2 и на рис. 4.

Точность динамического опыта определяется в основном точностью замера концентраций. Ошибка составляет около 3%.

Для сравнения результатов, полученных динамическим и хроматермографическим методами, необходимо было пересчитать данные динамических опытов таким образом, чтобы привести их к тем температурам, при которых проводились хроматермографические опыты. Для этой цели нужно вычислить зависимость теплот адсорбции от количества адсорбированного вещества.

Расчет теплот делался по формуле

$$Q = R\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^2 \frac{\ln \frac{c_1}{c_2}}{T_2 - T_1}.$$

Здесь $T_1$ и $T_2$ — температуры опытов, а $c_1$ и $c_2$ — концентрации, отвечающие одному и тому же значению $a$.

Расчеты теплот были проведены как по изотермам адсорбции, полученным динамическим методом (*1*, рис. 5) ($T_1 = 273°$, $T_2 = 293°$), так и хроматермографическим методом ($T_1 = 327°$ и $T_2 = 341°$).

Таблица 2

**Изотерма адсорбции бутана на силикагеле ШСК**

(динамический метод)

| $c_0$ см³/см² | $a$ см³/см³ | $c_0$ см³/см³ | $a$ см³/см² |
|---|---|---|---|
| $T = 273°$ К | | $T = 293°$ К | |
| 0,0016 | 0,69 | 0,0035 | 0,77 |
| 0,0038 | 1,73 | 0,0078 | 1,15 |
| 0,0020 | 1,12 | 0,0074 | 1,45 |
| 0,0062 | 2,46 | 0,0120 | 2,00 |
| 0,0090 | 3,00 | 0,0131 | 2,05 |
| 0,0120 | 3,80 | 0,0144 | 2,07 |
| 0,0134 | 3,80 | 0,0220 | 3,00 |
| 0,0168 | 4,10 | 0,0235 | 3,12 |
| 0,0170 | 4,13 | 0,0320 | 3,60 |
| 0,0181 | 4,33 | 0,0300 | 3,63 |
| 0,0190 | 4,78 | 0,0323 | 3,68 |
| 0,0225 | 5,00 | 0,0402 | 4,40 |
| 0,0277 | 5,66 | 0,0320 | 3,90 |
| 0,0322 | 6,30 | | |

Результаты представлены на рис. 5; кривая *2* передает данные хроматермографического опыта.

Мы видим, что кривые удовлетворительно совпадают друг с другом.

На основе теплот, полученных по данным динамического опыта, были пересчитаны из изотерм при 293° точки, отвечающие интересующим нас для сравнения результатов хроматермографического опыта температурам. Эти точки изображены на рис. 3 крестиками. При 327 и 341° величина расхождения приблизительно отвечает точности динамического опыта, а при 349 и 361° наблюдается, в соответствии с вышеизложенным, расхождение, превышающее ошибки опыта.

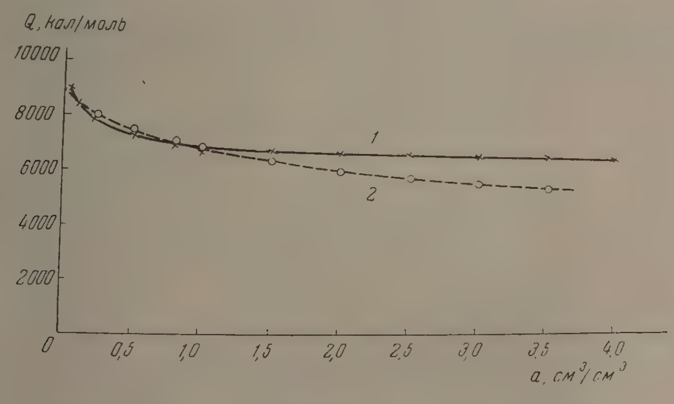



Рис. 5

Таким образом хроматермографический метод дает возможность просто и с хорошей точностью получить термическое уравнение адсорбции.

Криволинейность изотермы может при больших концентрациях существенно определять ширину полосы хроматермографического опыта*.

## ВЫВОДЫ

В работе изложен метод расчета термического уравнения адсорбции из данных хроматермографического опыта. Метод не требует осуществления условий равновесной хроматермографии и включает лишь измерение концентраций и температур, отвечающих максимуму выходной кривой.

Сравнение с результатами измерения изотермы бутана новым и динамическим методом приводит к хорошему согласию.

Поступила
23.VII.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. Классон, Адсорбционный анализ смесей. Госхимиздат, 1949.
2. E. Glückauf, Journ. Chem. Soc., 1302, 1947.
3. D. H. Jammeca C. S. G. Phillips, Journ. Chem. Soc., 1600, 1953,
4. Д. А. Вяхирев А. И. Брук и С. А. Гуглина, ДАН, 90, 577, 1953.
5. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, ДАН, 94, 77, 1954.
6. А. А. Жуховицкий, Я. П. Забежинский, А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 253, 1945.
7. А. А. Жуховицкий, Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, Журн. физ. химии, 28, 1901, 1954.
8. Н. М. Туркельтауб, В. П. Шварцман, Т. В. Георгиевская, О. В. Золотарева и А. И. Карымова, Журн. физ. химии, 27, 1827, 1953.

* Расчет коэффициентов диффузии по ширине полосы посредством разработанного нами ранее метода [7] привел к завышению эффективного коэффициента продольной диффузии вследствие криволинейности изотермы, а также инерции примененного прибора ГЭУК-21.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ТВЕРДЫМИ СЛОЯМИ КРАСИТЕЛЕЙ И ПАРАМИ ВОДЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ВЫШЕ 100°

*А. Т. Вартанян*

В ряде предыдущих статей [1—3] нами было показано, что в атмосфере газообразного сероводорода некоторые тиазиновые, оксазиновые и трифенилметановые красители в виде твердых слоев обесцвечиваются в темноте при температуре 100° и выше. Полученные таким способом неокрашенные соединения на воздухе претерпевают реакцию окисления (дегидрирования) и переходят в соответствующий исходный краситель. Регенерация тиазиновых и оксазиновых красителей легко протекает в темноте; регенерация трифенилметановых красителей имеет место под действием света. Детальными спектрофотометрическими измерениями было показано, что образующиеся в присутствии газообразного сероводорода неокрашенные соединения представляют собой лейко-основания соответствующих красителей.

Так как разработанный метод получения лейко-оснований позволяет устанавливать непосредственное взаимодействие между красителем в твердом состоянии и газообразным сероводородом, то мы применили его для обнаружения реакции восстановления красителя в присутствии паров воды.

С этой целью была использована установка, подробно описанная нами ранее [1]. Слой красителя наносился на поверхность кварцевого «пальца» осаждением из спиртового раствора. После нанесения слоя кварцевый «палец» вставлялся в стеклянную рубашку, присоединенную к высоковакуумной установке. Внутри стеклянной рубашки на расстоянии 10 мм от слоя ставилась кварцевая пластинка. После удаления воздуха из реакционного сосуда в него впускались пары воды, и слой нагревался. Опыты проводились при температурах 100—180°. Упругость паров воды была порядка 20 мм.

Вещество, образующееся в результате взаимодействия красителя с парами воды, по мере его образования возгоняется и осаждается равномерным слоем на поверхность кварцевой пластинки. Полученные таким образом слои спектрофотометрировались на кварцевом спектрофотометре СФ-4.

Были исследованы метиленовый голубой, кристаллический фиолетовый и родамины Б, Ж и 6Ж.

С самого начала было очевидно, что если в присутствии паров воды будет протекать реакция восстановления красителя, то ее скорость должна быть значительно меньше скорости реакции в атмосфере газообразного сероводорода. Для ускорения реакции необходимо было проводить опыты при температурах выше 100°. Если принять во внимание, что в наших опытах упругость паров воды не превышала 20 мм, то станет ясным, что слой, осажденный возгонкой на поверхность кварцевой пластинки, помимо соединения, образовавшегося в результате взаимодействия красителя с парами воды, может содержать непрореагировавший краситель, если только последний при температуре опыта возгоняется с заметной скоростью. Так как в условиях наших опытов возгонка красителя не исключалась, то для определения спектра поглощения продукта реакции необходимо было предварительно исследовать спектр поглощения слоя красителя, нанесенного возгонкой в вакууме. Необходимость в исследовании

спектров поглощения таких слоев диктовалась тем фактом, что в настоящее время достоверно установлено, что спектр поглощения твердых слоев зависит от условий их образования [2,4]. Исследование спектров поглощения нанесенных возгонкой слоев красителей, представляет, кроме того, самостоятельный интерес. До сих пор спектры таких слоев почти не исследовались [5].

## СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ТВЕРДЫХ СЛОЕВ КРАСИТЕЛЕЙ

Метиленовый голубой. При 130° метиленовый голубой в условиях вакуума возгоняется с заметной скоростью. Полученный возгонкой слой, подобно раствору и окрашенным метиленовым голубым желатиновым и коллодионным пленкам, имеет голубую окраску, которая

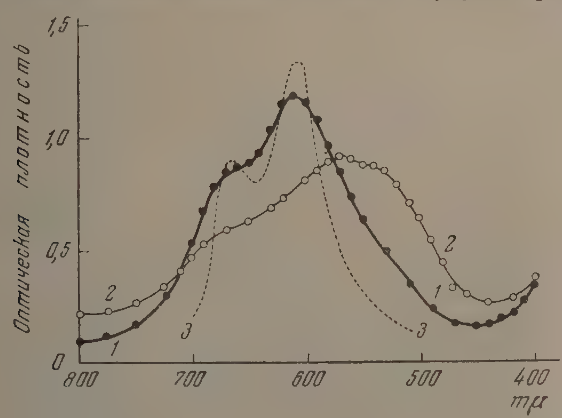



Рис. 1. Спектральные кривые поглощения метиленового голубого: *1* — твердый слой, температура возгонки 130°; спектр промерен сразу после извлечения слоя из вакуума; *2* — тот же слой после 10 час. пребывания слоя на воздухе; *3* — водный раствор для концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ гсм$^{-3}$ [6]

в вакууме и в атмосфере сухого воздуха не меняется в течение неопределенно долгого времени. Положение и относительная высота максимумов спектральной кривой поглощения слоя находятся в хорошем согласии с таковыми водного раствора метиленового голубого при высокой концентрации красителя (рис. 1, *1* и *3*). В основном кривая *1* отличается от кривой *3* большей полушириной полос поглощения слоя*.

Длинноволновый максимум при 665 mμ принадлежит мономерной форме красителя. Что же касается максимума при 610 mμ, то для мономерной формы он имеет колебательное происхождение, так как воспроизводится на зеркально симметричной кривой флуоресценции [7]. При высокой концентрации красителя поглощение в области 610 mμ обусловлено главным образом димерными ионами [8]. Отсюда следует, что поглощение свежих слоев, полученных возгонкой в вакууме, обусловлено как мономерами, так и димерами. Если же слой в течение нескольких часов находится в атмосфере влажного воздуха, то он становится фиолетовым и кривая *1* переходит в кривую *2*. Так как элементарная ячейка кристаллов хлорида метиленового голубого помимо четырех молекул красителя содержит шестнадцать молекул воды, то можно предположить, что пе-

* При возгонке метиленового голубого не исключена реакция диспропорционирования, в результате которой образуется некоторое количество лейко-формы красителя.

реход голубой окраски слоя в фиолетовую связан с образованием кристаллов, для которых характерно поглощение в области 500 mμ.

Кристаллический фиолетовый. На рис. 2 приведены кривые поглощения слоев, полученных возгонкой в вакууме *1* и осаждением из спиртового раствора *2*, и водного раствора *3* при концентрации красителя $2 \cdot 10^{-5}$ г см$^{-3}$.

Если принять во внимание, что максимум при 540 mμ кривой *2* по положению совпадает с максимумом кривой *3*, а также учесть, что для водного раствора уже при концентрации красителя $6 \cdot 10^{-4}$ г см$^{-3}$ [6] максимум при 540 mμ выше максимума при 588 mμ, то может создаться

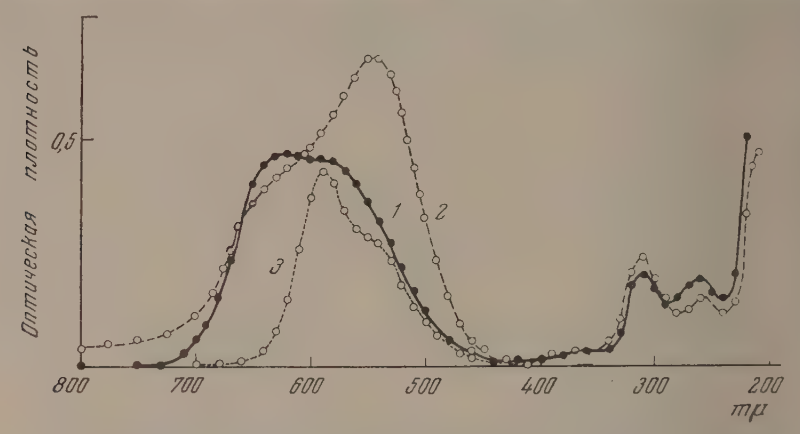



Рис. 2. Спектральные кривые поглощения кристаллического фиолетового: *1* — твердый слой, температура возгонки 150°; *2* — твердый слой, осажденный из раствора; *3* — водный раствор, концентрация $2 \cdot 10^{-5}$ г см$^{-3}$

впечатление будто переход красителя из растворенного состояния в компактное ведет к росту максимума при 540 mμ кривой *3*. Однако это не так. Рост коротковолнового максимума, наблюдающийся при повышении концентрации, не сопровождается смещением максимума при 588 mμ в сторону длинных волн, между тем максимумы на кривой *2* расположены при 630 и 540 mμ; иными словами, и в твердом состоянии (кривая *2*) коротковолновый максимум остается на прежнем месте, в то время как длинноволновый максимум оказывается смещенным в сторону малых частот почти на 1000 см$^{-1}$.

Для мономерного иона максимум при 540 mμ имеет колебательное происхождение, как это опять-таки следует из воспроизводимости этой структуры на зеркально симметричной кривой испускания [9]. Таким образом максимум при 540 mμ, с одной стороны, обусловлен колебательной структурой полосы поглощения и, с другой стороны,— компонентом, количество которого растет при повышении концентрации красителя. В отличие от этой интерпретации И. И. Дилунг и Б. Я. Даин [10] принимают, что в слоях кристаллического фиолетового, полученных осаждением из спиртового раствора, носителями коротковолнового максимума (540 mμ) являются ассоциаты молекул красителя с водою, а не мономеры или димеры

Для решения этого вопроса были поставлены следующие опыты.

Осажденные из спиртового раствора слои кристаллического фиолетового фактически осаждаются из водно-спиртового раствора, даже если применяется абсолютный спирт, так как кристаллы на каждую молекулу красителя содержат девять молекул воды. Последние используются в качестве кристаллизационной воды при осаждении слоя. Для получения

спектра поглощения безводного кристаллического фиолетового мы спектрофотометрировали слой, полученный возгонкой в условиях вакуума. В видимой области его спектр (рис. 2, *1*) значительно отличается от спектра слоя, полученного осаждением из раствора (кривая *2*). На кривой *1* отсутствует максимум при 540 mμ, резко выступающий на кривой *2*. По отношению к кривой поглощения водного раствора (кривая *3*) кривая *1* смещена в сторону длинных волн примерно на 1000 $см^{-1}$, причем ее длинноволновый максимум совпадает с таковым кривой *2* (630 mμ). Коротковолновый максимум кривой *3* оказывается смещенным к 580 mμ,

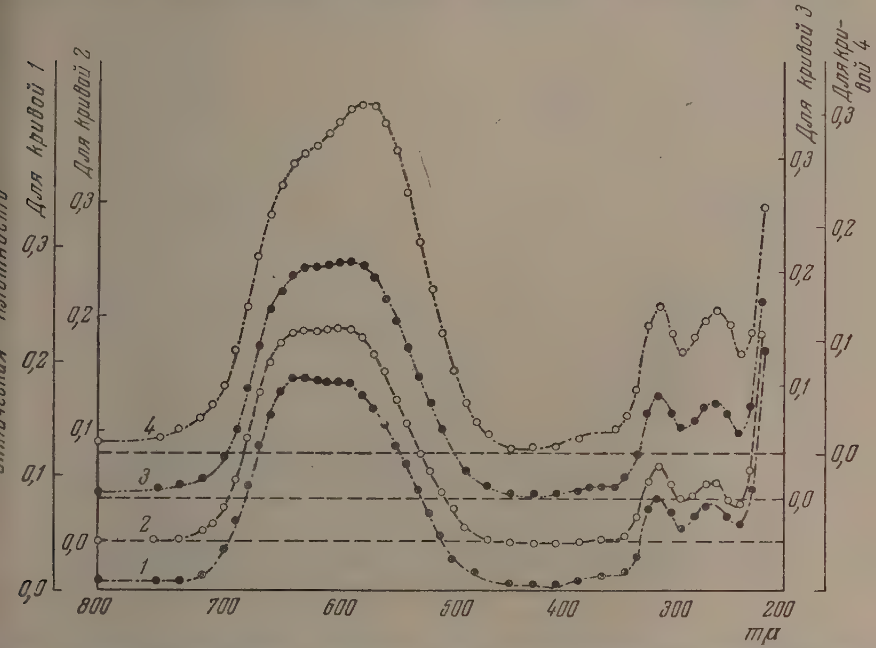



Рис. 3. Спектральные кривые поглощения слоя кристаллического фиолетового, нанесенного возгонкой в вакууме; *1* — сразу после извлечения слоя из вакуума; *2* — спустя 5 час. после извлечения слоя из вакуума; *3* — после напускания 10 мм паров воды в условиях вакуума; *4* — после напускания 20 мм паров воды в условиях вакуума

и, следовательно, максимумы при 540 mμ кривых *2* и *3* должны иметь различное происхождение.

Слабо выраженный максимум при 580 mμ, повидимому, замаскирован на кривой *2* очень высоким максимумом при 540 mμ. Чтобы убедиться в правильности такого предположения, достаточно промерить в условиях вакуума спектр поглощения слоя, осажденного из раствора. Полученная в этих условиях кривая поглощения близка к кривой *1*. Как показали И. И. Дилунг и Б. Я. Даин [10], появление коротковолнового максимума на кривой *2* является результатом действия атмосферной влаги на слой, осажденный из спиртового раствора. Однако длительное пребывание на воздухе слоя, полученного возгонкой, не приводит к существенным изменениям кривой поглощения (рис. 3, *1* и *2*). Даже тогда, когда пары воды при давлениях до 10 мм напускаются на слой в условиях вакуума, т. е. в наиболее благоприятных для адсорбции условиях [11], кривая поглощения заметно не отличается от кривой *2*, рис. 2 (рис. 3, *3*). Лишь в атмосфере насыщающих пространство паров воды максимум при 580 mμ становится выше максимума при 630 mμ и несколько

смещается в сторону коротких волн (до 570 mμ, кривая *4*). Кривая поглощения слоя, осажденного из раствора и находящегося в вакууме [10], почти совпадает с кривой поглощения слоя, полученного возгонкой и находящегося в атмосфере паров воды. Следовательно, появление максимума при 540 mμ (рис. 2, *2*) едва ли является результатом действия на слой только влаги. Возможно, что оно связано также с кристаллизацией, имеющей место при осаждении слоя из раствора.

Поскольку возгонка красителя производится при 150—170°, можно предположить, что молекула претерпевает структурные изменения, и кривая *1* на рис. 2 не является кривой поглощения кристаллического

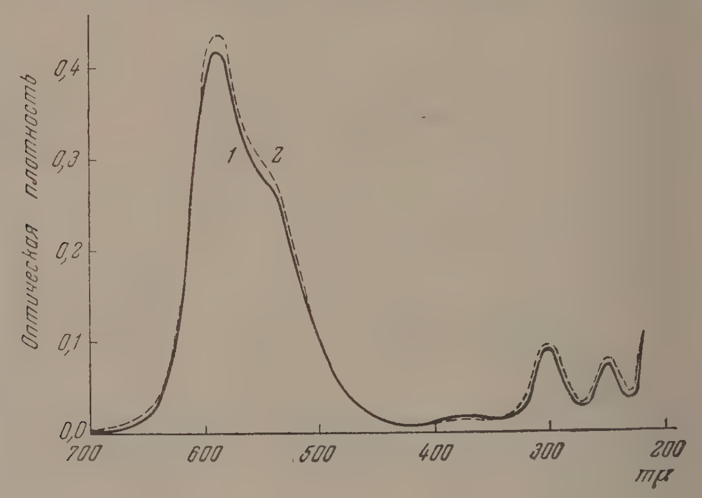



Рис. 4. Спектральные кривые поглощения водного раствора кристаллического фиолетового; *1* — до возгонки красителя; *2* — после возгонки красителя

фиолетового. Однако это предположение должно быть отвергнуто по следующим двум соображениям. Во-первых, в ультрафиолетовой области спектр поглощения слоя, полученного возгонкой, существенно не отличается от спектра раствора или слоя, осажденного из раствора. Во-вторых, спектр поглощения водного раствора кристаллического фиолетового после возгонки совпадает со спектром кристаллического фиолетового до возгонки (рис. 4). Ниже мы увидим, что второе соображение не всегда может быть достаточно убедительным.

Р о д а м и н Б. Родамин Б принадлежит к числу наиболее легко возгоняемых красителей, и поэтому для его очистки нередко пользуются вакуумной возгонкой. Как показали, однако, наши опыты, возгонка родамина Б в условиях вакуума сопровождается какими-то существенными изменениями молекулы красителя. На рис. 5 приведены кривые поглощения слоев, полученных возгонкой при температурах 85, 100 и 130° (*1—3*). Легко видеть, что по мере повышения температуры возгонки поглощение в ультрафиолетовой области растет по сравнению с поглощением в видимой области. Эти кривые резко отличаются от кривых поглощения водного раствора *4* и слоя, нанесенного осаждением из раствора (рис. 6, *2*) На рис. 6 показан также спектр поглощения слоя, полученного в результате вакуумной возгонки родамина Б при 160° (*1*). Разница между кривыми рис. 6 настолько велика, что не может быть сомнений в том, что слой, полученный возгонкой, содержит значительное количество вещества, образовавшегося в результате термической акти-

зации. В пользу такого предположения свидетельствуют также следующие два факта.

В видимой области спектра положение максимумов и их относительная высота на кривой *1* (рис. 6) и на кривой поглощения раствора (рис. 5,*4*) почти совпадают. Близость спектра поглощения красителя в твердом слое к спектру красителя в растворенном состоянии свидетельствует о наличии среды, в которой растворен краситель. Так, например,

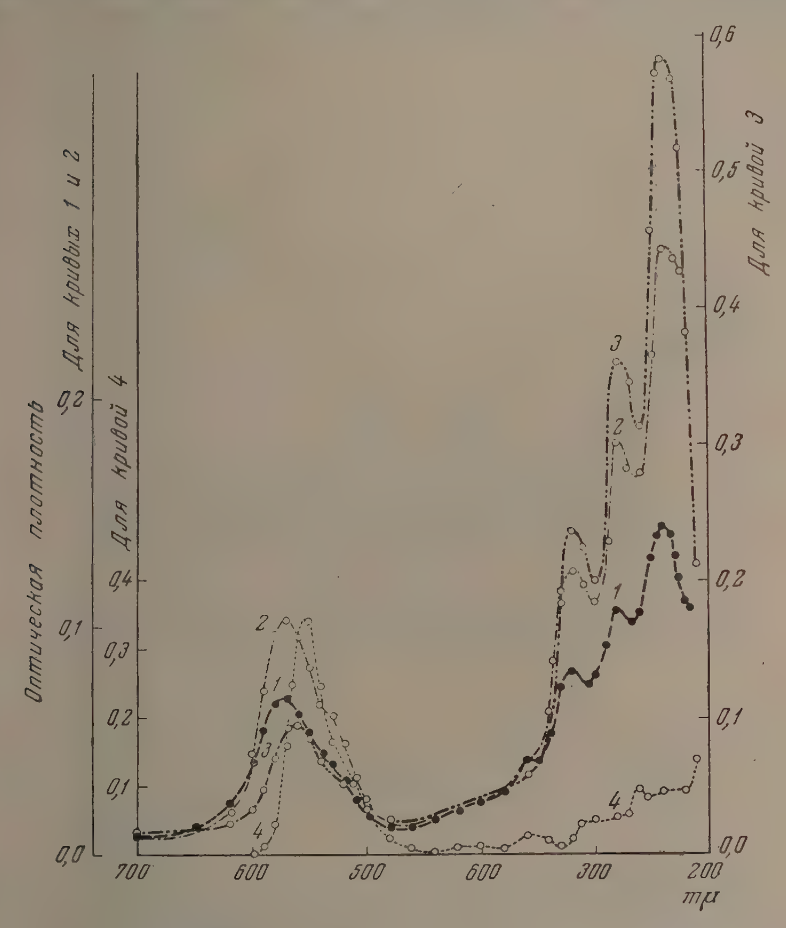



Рис. 5. Спектральные кривые поглощения слоев, полученных в результате вакуумной возгонки родамина Б: *1* — температура возгонки 85°; *2* — 100°; *3*—130°; *4* — водный раствор родамина Б

известно, что спектр поглощения окрашенных желатиновых и коллодионных пленок ближе к спектру поглощения раствора, нежели к спектру твердого слоя красителя. Далее в опытах по регенерации метиленового голубого при дегидрировании его лейко-основания в твердом состоянии было установлено, что на начальных стадиях регенерации, когда концентрация красителя еще мала, спектр поглощения твердой смеси лейко-основания и регенерировавшего красителя в видимой области совпадает со спектром поглощения раствора метиленового голубого (рис. 10, см. также [2]).

В ультрафиолетовой области число полос поглощения, положение их максимумов и их относительные высоты резко отличны от таковых слоя,

нанесенного осаждением из раствора. Для слоя, полученного возгонкой, характерны полосы поглощения при 318, 277 и 235 mμ.

На основании вышеизложенного мы заключаем, что родамин Б при возгонке в результате термической активации переходит в бесцветное соединение.

В водном растворе бесцветное соединение мгновенно переходит в родамин Б. На рис. 7 кривая *1* представляет спектр поглощения слоя, полученного в результате возгонки родамина Б при 145°, а кривая *2* — спектр

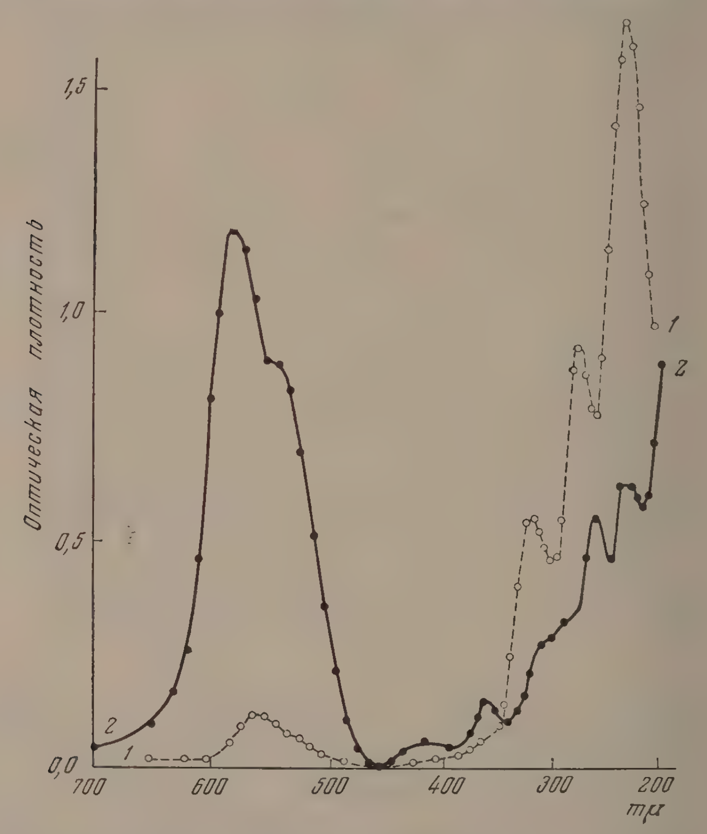



Рис. 6. *1*—спектральная кривая поглощения слоя, полученного в результате возгонки родамина Б при 160°; *2* — то же для слоя родамина Б, осажденного из спиртового раствора

поглощения водного раствора этого слоя, совпадающий со спектром поглощения водного раствора родамина Б до возгонки.

Другим важным свойством бесцветного соединения является его чувствительность к свету. При освещении бесцветного соединения происходит регенерация красителя. Параллельно регенерации происходит ослабление поглощения в ультрафиолетовой области. Кривая *1* на рис. 8 принадлежит слою, полученному возгонкой. После экспозиции этого слоя на солнечном свету в течение 50 час. поглощение в ультрафиолетовой области уменьшилось, но зато возросло поглощение в видимой области спектра (рис. 8, *2*). Форма кривых *1* и *2* близка к форме кривой поглощения раствора. После 125 час. освещения *3* поглощение в видимой области значительно возрастает, однако форма кривой при этом изменяется. Существенные изменения наблюдаются и в ультрафиолетовой

Рис. 7. *1* — спектр поглощения слоя, полученного возгонкой родамина Б при 145°; *2* — спектр поглощения водного раствора слоя, полученного возгонкой

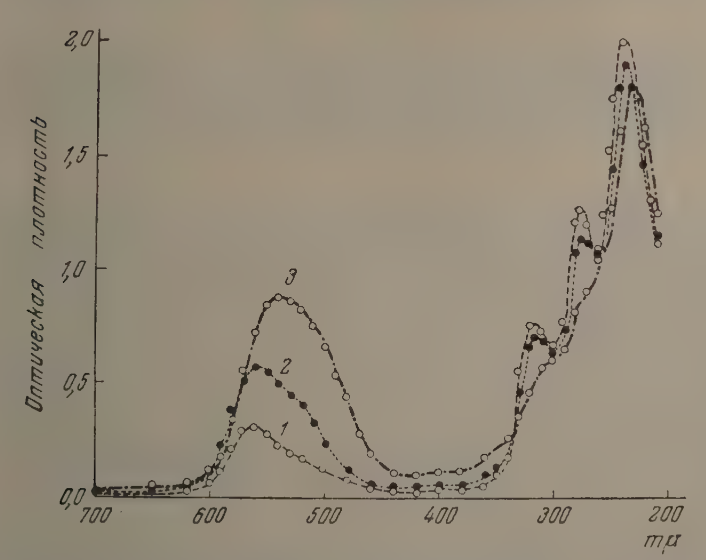



Рис. 8. Влияние освещения на спектр поглощения слоя, полученного вакуумной возгонкой родамина Б при 180°: *1* — сразу после извлечения слоя из вакуума: *2* — после 50 час. освещения; *3* — после 125 час. освещения

области. Полосы с максимумами при 318 и 277 mμ почти исчезают, а полоса с максимумом при 235 mμ оказывается значительно ослабленной. Отклонение кривой поглощения при больших экспозициях от кривой поглощения красителя мы объясняем так же, как и для трифенилметановых красителей [3], фотохимическим выцветанием родамина Б. Действительно, на рис. 9 кривые *2* и *3*, полученные соответственно для осажденного из раствора слоя — после 50 час. освещения дневным светом, и для слоя, образовавшегося в результате возгонки родамина Б, после 125 час. освещения—близко совпадают.

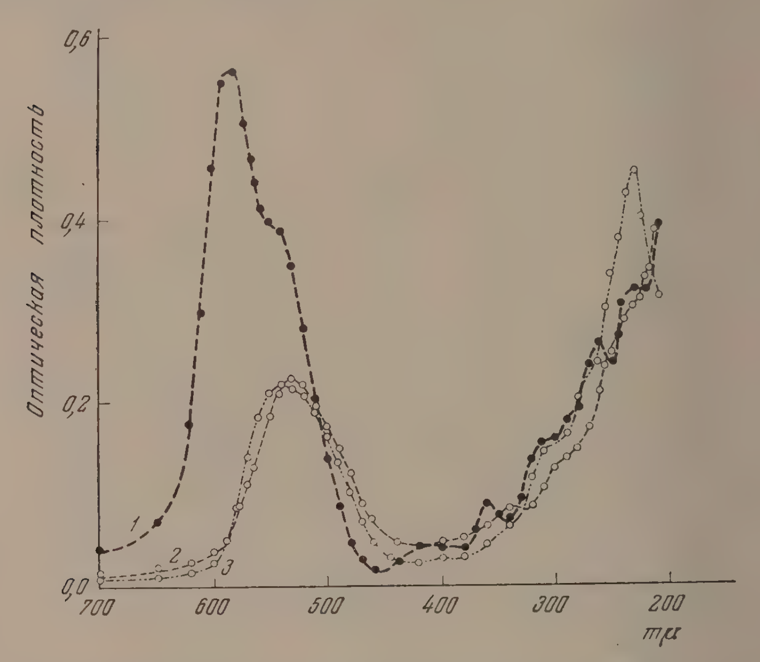



Рис. 9. Спектральные кривые поглощения: *1* — слой родамина Б, нанесенный осаждением из спиртового раствора; *2*— то же после 50 час. освещения дневным светом; *3* — после 125 час. освещения слоя, полученного в результате возгонки родамина Б

Регенерация исходного красителя при освещении слоя, образовавшегося в результате возгонки родамина Б, указывает на то, что резкое отличие между кривыми рис. 6 не может быть приписано структурным особенностям слоев, полученных различными способами.

Полученные для родамина Б результаты сохраняют силу и для родамина Ж. Кривые поглощения для слоев родамина 6Ж, полученных возгонкой, совпадают с таковыми для слоев, полученных осаждением из раствора; иными словами, при возгонке молекула родамина 6Ж не претерпевает изменений. Различное поведение двух весьма близких по структуре молекул родаминов Ж и 6Ж, повидимому, следует приписать тому обстоятельству, что в молекулу первого красителя входит заместитель COOH, а в молекулу второго красителя — $COOC_2H_5$. Известно, что в карбоксиле кислотные свойства гидроксильного водорода чрезвычайно усиливаются, и карбоксильная группа сообщает молекуле отчетливо выраженные кислотные свойства. В таком случае появление бесцветного соединения при возгонке родамина Б может быть объяснено либо реакцией диспропорционирования, либо реакцией перегруппировки в пределах молекулы.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЛОЕВ КРАСИТЕЛЕЙ С ПАРАМИ ВОДЫ

Метиленовый голубой. Если слой метиленового голубого в течение нескольких часов находится при 135° в атмосфере паров воды, то наблюдается обесцвечивание красителя. Образовавшееся неокрашенное соединение легко возгоняется, и потому оно может быть осаждено на кварцевую пластинку в виде равномерного прозрачного слоя. Спектр поглощения этого вещества, показанный на рис. 10, кривая *1*, состоит из двух полос, максимумы которых находятся при 334 и 265 mμ и совпадают с максимумами лейко-основания в твердом состоянии, полученного нами восстановлением метиленового голубого газообразным сероводородом [2]. Прочие

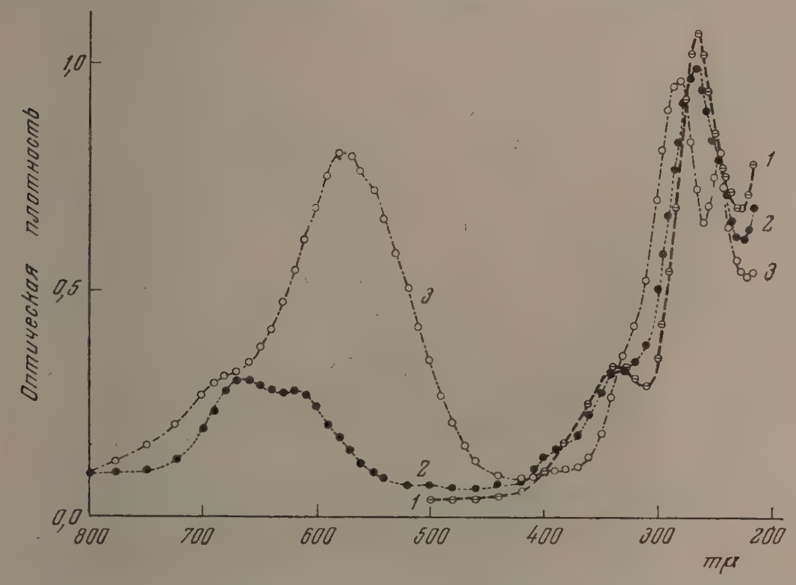



Рис. 10. Спектральные кривые поглощения: *1*— бесцветное соединение, образовавшееся из метиленового голубого при взаимодействии с парами воды; температура слоя 135°; упругость паров воды 15 мм; *2* — тот же слой спустя 2 часа после извлечения слоя из ваккуума; *3* — то же спустя 200 час.

свойства полученного неокрашенного соединения также свидетельствуют об образовании соединения, обладающего свойствами лейко-основания метиленового голубого. Так, например, если слой бесцветного соединения длительное время находится в атмосфере влажного воздуха, то вначале он приобретает голубую окраску (рис. 10, *2*), а затем — фиолетовую (рис. 10, *3*), подобно тому как это наблюдается на слоях лейко-основания, полученного восстановлением красителя сероводородом. В ультрафиолетовой области на рис. 10 не приведены кривые для промежуточных измерений, однако и из приведенных кривых отчетливо видно, как спектр лейко-основания постепенно переходит в спектр метиленового голубого. В видимой области спектра максимумы при 665 и 610 mμ на кривой *2* совпадают с максимумами для раствора. На кривой *3* (рис. 10) в видимой области наблюдаются три максимума, совпадающие с максимумами кривой *2* рис. 1.

В работе [1] нами было показано, что водный раствор лейко-основания метиленового голубого мгновенно превращается в раствор красителя. Водный раствор неокрашенного вещества, образовавшегося в результате

взаимодействия метиленового голубого в твердом состоянии с парами воды, также превращается в раствор красителя. Спектр поглощения последнего совпадает со спектром водного раствора метиленового голубого.

Выше было показано, что слой бесцветного соединения, образовавшегося из метиленового голубого при взаимодействии с парами воды, на воздухе постепенно окрашивается. Спектр поглощения водного раствора такого окрашенного слоя тоже совпадает со спектром поглощения раствора метиленового голубого (рис. 11).

Совокупность этих фактов свидетельствует о том, что в результате взаимодействия метиленового голубого в твердом состоянии с парами

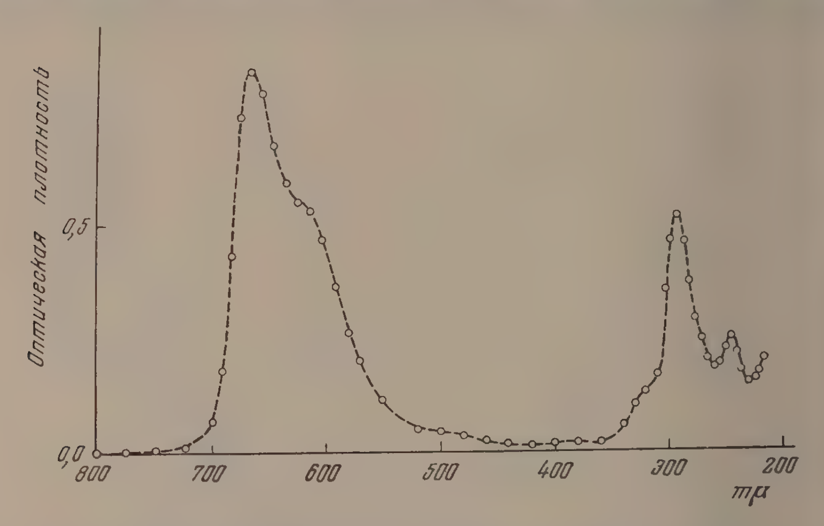



Рис. 11. Спектр поглощения водного раствора окрашенного вещества, возникшего на воздухе из бесцветного соединения, образующегося при взаимодействии метиленового голубого с парами воды

воды образуется при 100° и выше бесцветное соединение, обладающее свойствами лейко-основания.

Кристаллический фиолетовый. Если возгонка кристаллического фиолетового осуществляется в атмосфере паров воды (20 мм рт. ст.), то на кварцевую пластинку оседает не только кристаллический фиолетовый, но и какое-то бесцветное соединение. Спектр поглощения слоя, полученного в указанных условиях, показан на рис. 12 кривой *1*. В то время как в видимой области спектра поглощение совпадает с таковым для кристаллического фиолетового, возогнанного в условиях вакуума, поглощение в ультрафиолетовой области существенно отлично (рис. 2, *1*). На кривой *1* рис. 12 выделяется сильная полоса с максимумом при 270 mμ, характерная для лейко-основания. Полоса с максимумом при 310 mμ может принадлежать и кристаллическому фиолетовому и его лейко-основанию [3], но она более характерна для красителя. Что же касается полосы с максимумом при 362 mμ, то она принадлежит только красителю.

Бесцветное соединение под действием света вновь переходит на воздухе в кристаллический фиолетовый (рис. 12, *2*). Усиление поглощения в видимой области сопровождается ослаблением полосы при 270 mμ и появлением полосы с максимумом при 260 mμ, характерной для красителя. Следовательно, в результате взаимодействия кристаллического фиолетового с парами воды образуется при температурах выше 100° бесцветное соединение, также обладающее свойствами лейко-основания.

Можно предположить, что в результате рассмотренного выше взаи- одействия образуется не лейко-форма красителя, а его карбинольное нование, поскольку известно, что основные трифенилметановые краси- ли в водных растворах подвергаются гидролизу, вследствие чего уста- авливается химическое равновесие, которое для кристаллического фио- тового может быть записано уравнением:

$$\{[(CH_3)_2N-C_6H_4]_3C\}^+ + H_2O \rightleftarrows \{[(CH_3)_2N-C_6H_4]_3C-OH\} + H^+.$$

Сходство спектров поглощения лейко-основания и карбинольного ос- вания затрудняет безоговорочный выбор между двумя соединениями, поскольку бесцветное соединение по своим свойствам тождественно

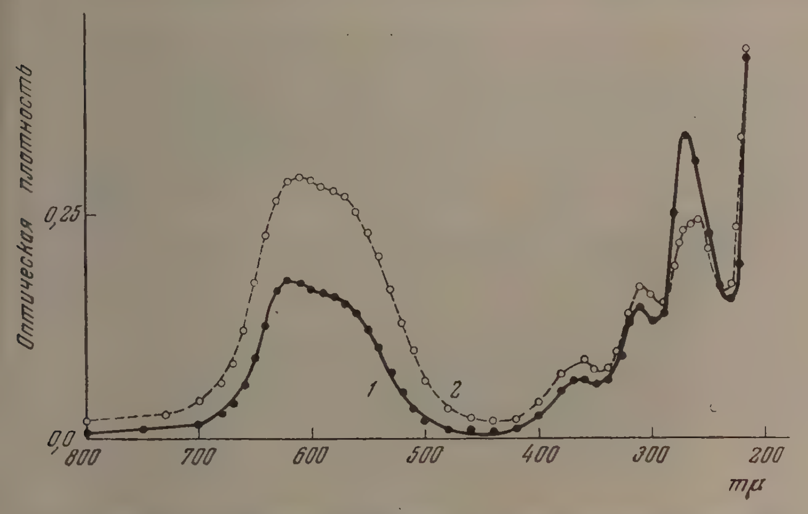



Рис. 12. Спектральные кривые поглощения: *1* — слой, осевший на кварцевую пластинку при возгонке кристаллического фиолетового в атмосфере паров воды; *2* — то же после 100 час. освещения дневным светом

единению, возникающему при взаимодействии кристаллического фио- тового с сероводородом, являющимся активным восстановителем, нам жется, что предпочтение следует отдать лейко-форме.

Для метиленового голубого также предполагается, что в водном рас- оре может иметь место присоединение $OH^-$ к центральному атому ота и $H^+$ к атому азота одной из аминогрупп [7]. В результате такого дролитического присоединения должно образоваться бесцветное соеди- ние. Однако спектр поглощения последнего неизвестен. Так как свой- ва соединений, возникающих в результате взаимодействия метиленового лубого с газообразным сероводородом и парами воды, тождествен- , то мы склонны думать, что твердое вещество, образующееся в резуль- те взаимодействия метиленового голубого с парами воды, также ляется лейко-формой красителя.

## ВЫВОДЫ

1. Спектры поглощения слоев метиленового голубого и кристалличе- ого фиолетового, полученных возгонкой в вакууме, подобны спектрам глощения водных растворов красителей при высоких концентрациях.

2. Происхождение коротковолнового максимума при 540 mμ в спектре глощения раствора кристаллического фиолетового и слоя, полученного аждением из раствора, различное.

3. Родамины Б и Ж при возгонке в вакууме переходят вследствие те мической активации в бесцветные соединения, для которых характер полосы поглощения с максимумами при 318, 277 и 235 mμ. В водном ра творе эти бесцветные соединения мгновенно переходят в соответствующ красители. Родамин 6Ж при возгонке в вакууме не претерпевает измен ний.

4. При взаимодействии метиленового голубого и кристаллического фи летового с парами воды образуются при температурах выше 100° бесцве ные соединения, которые по своим свойствам тождественны лейко-фо мам соответствующих красителей.

Поступила
25.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1304, 1955.
2. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1447, 1955.
3. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 29, 1555, 1955.
4. А. Т. Вартанян, Журн. техн. физики, 20, 847, 1950.
5. S. E. Sheppard, A. L. Gedds, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 2003, 194
6. Т. П. Кравец, А. Л. Песькина, З. В. Жидкова, Изв. АН ССС сер. физич., 14, 493, 1950.
7. G. N. Lewis, O. Goldschmidt, T. T. Magel, J. Bigeleise Journ. Amer. Chem. Soc., 65, 1150, 1943.
8. E. Rabinowitch, L. F. Epstein, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 6 1941.
9. G. N. Lewis, D. Lipkin, T. T. Magel, Journ. Amer. Chem. Soc 64, 1774, 1942.
10. И. И. Дилунг, Б. Я. Даин, ДАН, 95, 1001, 1954.
11. А. Т. Вартанян, Журн. физ. химии, 27, 272, 1953.

# ИЗМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ПРИ РАЗМЯГЧЕНИИ И ЗАТВЕРДЕВАНИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*Г. С. Маркова, Г. К. Садовская и В. А. Каргин*

В ряде предыдущих работ [1] было показано, что кристаллические полимеры представляют собой своеобразные системы, с одной стороны, обнаруживающие отчетливые явления фазовых превращений; с другой стороны, весьма сходные по своему поведению с аморфными полимерами. При проведении дальнейших исследований мы были заинтересованы в том, чтобы выявить отличие и сходство между низко- и высокомолекулярными кристаллическими веществами в возможно более разнообразных явлениях.

В данной работе было исследовано изменение инфракрасных спектров поглощения при размягчении (плавлении) и затвердевании ряда кристаллических и аморфных полимеров.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования нами были взяты полиэтилен, гуттаперча, политрифторхлорэтилен, полистирол, полидихлорстирол, поли-

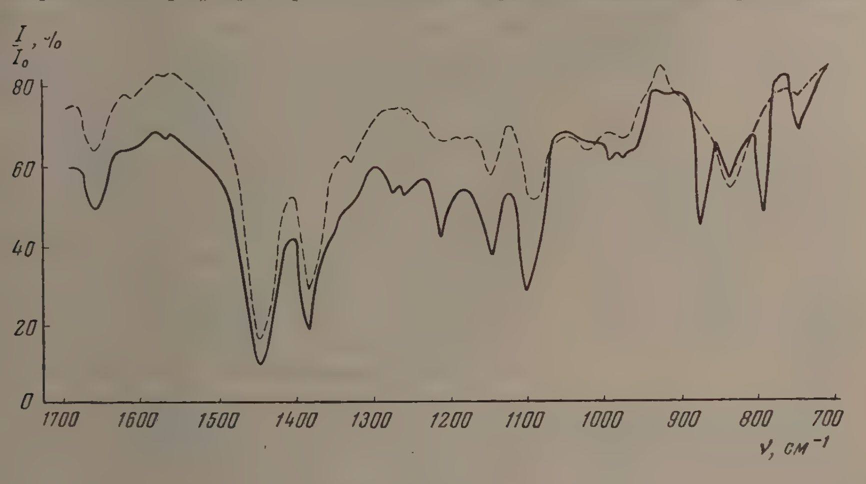



Рис. 1

хлорвинил и полиметилметакрилат. Часть этих полимеров была исследована ранее, некоторые полимеры исследовались нами впервые.

Образцы исследуемых полимеров (за исключением политрифторхлорэтилена) приготовлялись в виде пленок из растворов на поверхности целлофана при испарении растворителя. После высушивания пленки полимера отделялись от целлофана и крепились в специальной кювете с обогревом.

Образцы политрифторхлорэтилена были приготовлены из спиртоксилольной суспензии, путем нанесения суспензии на поверхность полированной пластинки камен-

ной соли или на поверхность алюминиевой фольги. После прогрева в течение 30 ми при 270°С полученная пленка полимера была отделена растворением каменной сол тщательно промыта в воде, высушена и укреплена в кювете. Толщина пленок иссл дованных нами полимеров колебалась в пределе 6—120 μ.

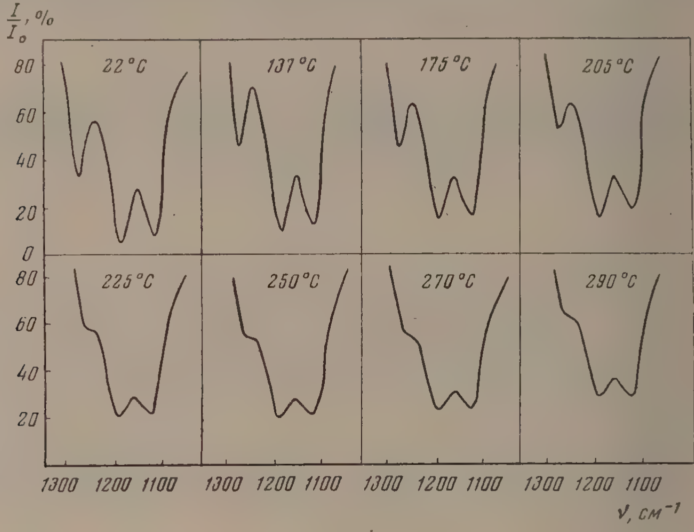



Рис. 2

Спектры поглощения были исследованы в области 5—14,5 μ на спектрометре с приз мой NaCl Измерение спектров поглощения произведено при различных температура от комнатной температуры до температур, заведомо превышающих температуры ра мягчения (плавления) исследуемых полимеров*.

На рис. 1 представлены спектры поглощения гуттаперчи при 22 и 100 ( Установлено постепенное изменение спектров с повышением температур и резкое изменение спектра при температу рах выше 40° С. Это изменение связано с пе реходом трех полос при 800, 840 и 876 см$^{-1}$ одну полосу при 840 см$^{-1}$. Обнаружено появ ление полосы при 975 см$^{-1}$ из триплета пр 960, 980 и 995 см$^{-1}$. Установлено уменьшени интенсивности и сдвиг полос при 750 1105 см$^{-1}$ в сторону больших длин волн и поч ти полное исчезновение полосы при 1215 см и дублета при 1260 и 1278 см$^{-1}$.

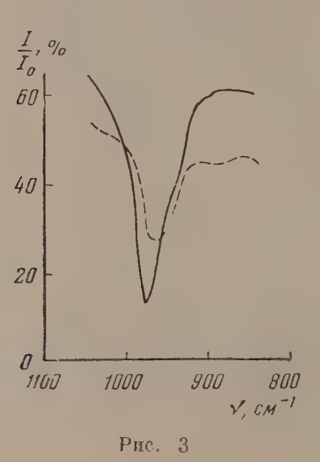



Рис. 3

Инфракрасные спектры поглоще ни политрифторхлорэтилена представлены н рис. 2, 3. Спектры получены при различ ных температурах от 22 до 290° С. При сопо ставлении обнаружено постепенное измене ние спектров при повышении температур и резкое изменение спектра в интервал температур плавления кристаллическо фазы полимера. Это изменение состои из почти полного исчезновения полосы поглощения при 1290 см уменьшения интенсивности дублета при 1196 и 1126 см$^{-1}$, сдвига и рас ширения полосы при 975 см$^{-1}$.

* На всех рисунках спектры поглощения веществ при низких температурах изоб ражаются сплошными, а при повышенных температурах, превышающих температур размягчения (плавления) полимеров,— пунктирными кривыми.

На рис. 4—6 представлены спектры поглощения полихлорвинила (рис. 4), полиметилметакрилата (рис. 5), полистирола и полидихлорстирола (рис. 6*) при различных температурах вплоть до температур, заведомо превышающих температуру размягчения исследованных полимеров. При сравнении спектров поглощения для каждого полимера обнаружена неизменность спектров при повышении температуры.

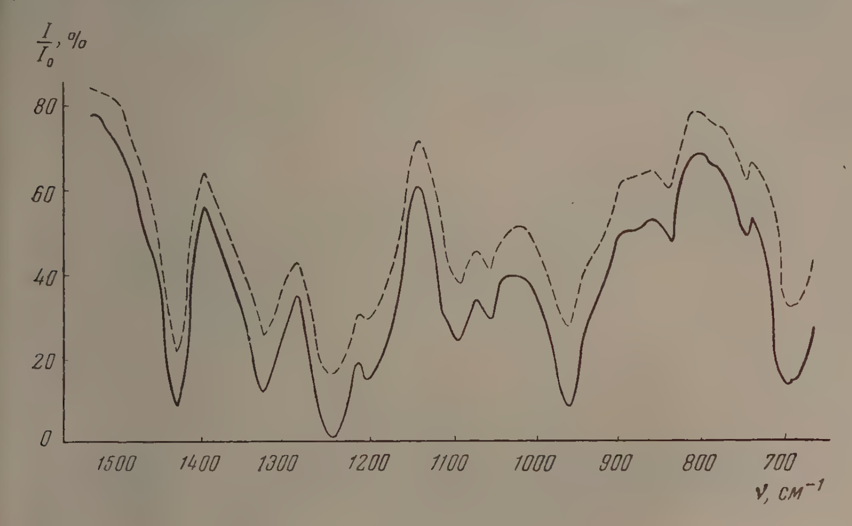



Рис. 4

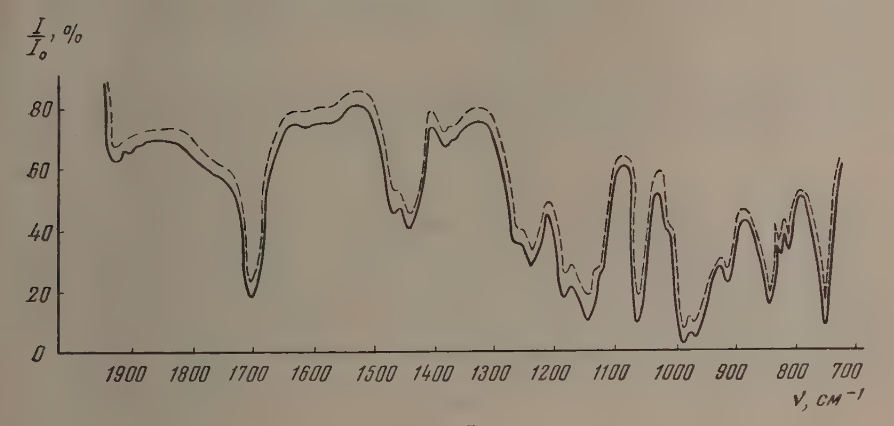



Рис. 5

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В литературе опубликован ряд работ, посвященных исследованию полимеров методом инфракрасной спектроскопии. Большая часть исследований была проведена при комнатной температуре, отдельные исследования были поставлены в интервале температур [2]. Данная работа расширила имевшийся экспериментальный материал и дала возможность рассмотреть изменение инфракрасных спектров поглощения и при температурах размягчения (плавления) полимеров.

* На рис. 6 сверху изображен спектр поглощения полистирола, снизу спектр поглощения полидихлорстирола.

Характер полученных нами спектров, резкое изменение спектров поглощения для кристаллических полимеров указывают на аналогию в плавлении полимерных кристаллов и кристаллов низкомолекулярных органических веществ. Это дает нам право считать, что плавление полимерных кристаллов не имеет специфического отличия от плавления кристаллов низкомолекулярных веществ. Повидимому, размер полимерных кристаллов близок к размеру кристаллических областей органических низкомолекулярных веществ, а остальная часть молекул полимера, не вошедшая

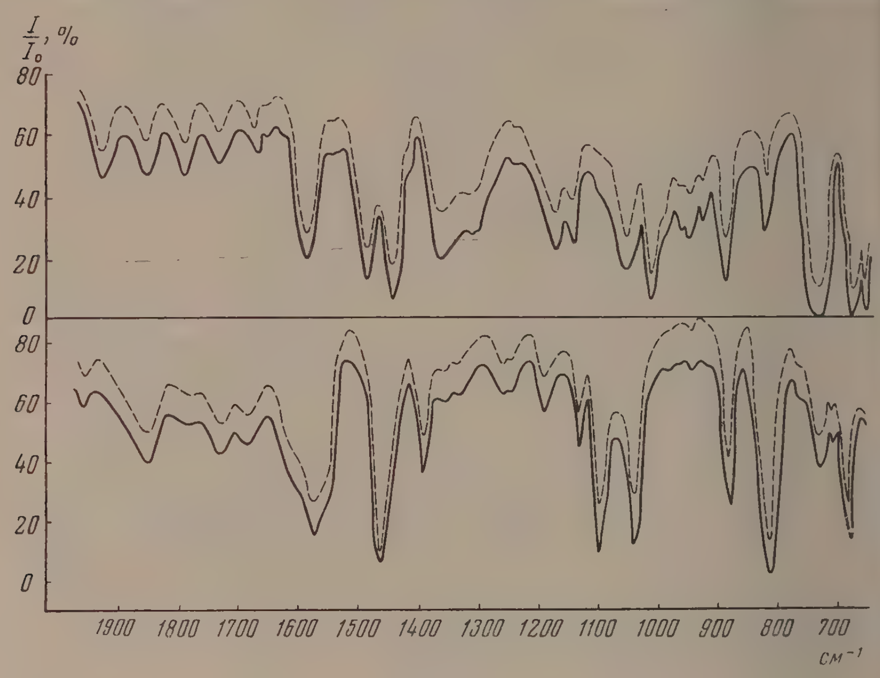



Рис. 6

в кристалл, не оказывает существенного влияния на характер межмолекулярного взаимодействия в кристаллических областях полимера.

На основе полученных результатов нами установлено фазовое превращение кристаллических полимеров вблизи температур плавления. Это явление находится в полном соответствии с данными, полученными ранее структурными и термомеханическими методами.

## ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование гуттаперчи, политрифторхлорэтилена, полистирола, полидихлорстирола, полихлорвинила и полиметилметакрилата при различных температурах методом инфракрасной спектроскопии.

2. Установлено резкое изменение спектров поглощения исследованных кристаллических полимеров в области температур плавления полимеров.

3. Установлена неизменяемость инфракрасных спектров поглощения для аморфных полимеров при различных температурах вплоть до температур, заведомо превышающих температуру размягчения исследуемых полимеров.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
1.VII.1955

## ЛИТЕРАТУРА


. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ДАН, 88, 867, 1953; Журн. физ. химии, **27**, 1208, 1213, 1325, 1953; В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, **29**, 469, 1955; В. А. Каргин и Г. С. Маркова, Журн. физ. химии, **27**, 1236, 1525, 1953; **29**, 1273, 1955; В. А. Каргин и Т. В. Гатовская, ДАН, **99**, 1037, 1954.

В. Н Никитин и Е. И. Покровский, ДАН, 95, 109, 1954; Е. И. Покровский, Кандидатская диссертация, Ленинград, 1954; R. S. Stein, G. B. B. M. Sutherland, Journ. Chem. Phys., **21**, 370, 1953; L. M. Cross, R B. Richards, H. A. Willis, Disc. Farad Soc., № 9, 235, 1950; F. M. Rugg. J. I. Smith, Journ. Pol. Sci., **11**, 1, 1953; R. A. Saunders, D. C. Smith, Journ. Appl. Phys., **20**, 953, 1949; G. B. B. M. Sutherland, A. Vallance Jones, Disc. Farad. Soc., № 9, 281, 1950.

# ЭЛЕКТРОННЫЕ УРОВНИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

*Б. Н. Шварц и М. Е. Дяткина*

Органические свободные радикалы типа трифенилметила обычно являются окрашенными веществами, в то время как родственные им валентно-насыщенные соединения (например, димеры) бесцветны. Для объяснения этой особенности свободных радикалов, а также зависимости окраски от числа и характера замещающих групп, мы рассчитали электронные уровни ряда простых радикалов, которые могут рассматриваться как модели свободных радикалов типа трифенилметила, а именно: фенилметила, моно-, ди- и тривинилметила. Во всех случаях для расчета электронных уровней мы использовали как метод валентных схем, так и метод молекулярных орбит.

## РАСЧЕТ ПО МЕТОДУ ВАЛЕНТНЫХ СХЕМ

Ф е н и л м е т и л $C_6H_5-\dot{C}H_2$. По методу валентных схем вековое уравнение для молекулы фенилметила будет 14-й степени. Молекула обладает симметрией $C_{2v}$. Используя формулу $a_i = \frac{1}{h} \sum \chi(R)\, \chi_i(R)$ [1,2] для разложения приводимого представления на неприводимые части, получаем $\Gamma = 8A_1 + 6B_2$.

Таким образом вековое уравнение 14-й степени распадается на уравнения 8-й и 6-й степени [3] (см. табл. 1).

Через $x$ обозначена величина $\frac{C-E}{\alpha}$, где $E$ — искомая величина энергии, $C$ — кулоновский интеграл и $\alpha$ — обменный интеграл. Вековые уравнения решались по методу Джемса и Кулиджа [4]. Низший корень, соответствующий энергии основного состояния молекулы, был найден из уравнения $A_1$:

$$E_0 = C + 2{,}59\alpha.$$

Из того же уравнения был найден и корень, отвечающий энергии первого возбужденного состояния,

$$E_1 = C + 0{,}93\alpha.$$

Таким образом энергия первого перехода равна $1{,}66\,\alpha$. Корень, соответствующий энергии второго возбужденного состояния, был найден из уравнения $B_2$

$$E_2 = C + 0{,}52\,\alpha.$$

На основании правил отбора [5] находим, что переход $A_1 - A_1$ разрешен с y-компонентой, а переход $A_1 \rightarrow B_2$ с x-компонентой вектора электрического момента световой волны (рис. 1).

В и н и л м е т и л $CH_2 = CH - \dot{C}H_2$. Для четырехэлектронной системы винилметила имеем вековое уравнение второй степени:

$$\begin{vmatrix} x + 0{,}5 & 0{,}5\,x + 1 \\ 0{,}5\,x + 1 & x + 0{,}5 \end{vmatrix} = 0.$$

Откуда $E_0 = C + \alpha$, $E_1 = C - \alpha$ и $E_1 - E_0 = 2\alpha$.

Таблица 1

Вековое уравнение

$A_1$

$$\begin{vmatrix}
2{,}5x+4{,}75 & x+2{,}5 & 2x+5 & 1{,}25x+4{,}25 & 0{,}5x+2 & 1{,}25x+2{,}75 & x+4 & 1{,}25x+2{,}75 \\
 & x-0{,}5 & 0{,}5x+2{,}75 & 0{,}5x+2 & 0{,}5x+2 & 0{,}5x+2 & 0{,}25x+1{,}75 & 0{,}5x+1{,}25 \\
 & & 2{,}5x+1{,}75 & x+4 & 0{,}25x+1{,}75 & x+2{,}5 & 1{,}25x+2{,}75 & x+3{,}25 \\
 & & & 2{,}5x+4 & x+2{,}5 & x+4 & 2x+3{,}5 & x+4 \\
 & & & & x+1 & x+2{,}5 & 0{,}5x+2 & 0{,}25x+1{,}75 \\
 & & & & & 2{,}5x+1 & 0{,}5x+3{,}5 & x+2{,}5 \\
 & & & & & & 2{,}5x+1 & 1{,}25x+2{,}75 \\
 & & & & & & & 2{,}5x+0{,}25
\end{vmatrix}=0$$

Вековое уравнение

$B_2$

$$\begin{vmatrix}
1{,}5x-0{,}75 & 0 & -0{,}75x-0{,}75 & -0{,}75x+0{,}75 & 0 & -0{,}75x+0{,}75 \\
 & 1{,}5x-3{,}75 & 0 & 0 & -0{,}75x+0{,}75 & 0{,}75 \\
 & & 1{,}5x & 0 & 1{,}5 & 0 \\
 & & & 1{,}5x-3 & 0 & 0 \\
 & & & & 1{,}5x-3 & -0{,}75x+0{,}75 \\
 & & & & & 1{,}5x-2{,}25
\end{vmatrix}=0$$

Теоретико-групповой анализ дает $\Gamma = A_1 + B_2$.

Основной уровень молекулы принадлежит к симметрии $A_1$, а возбужденный — к симметрии $B_2$. Переход $A_1 \to B_2$ разрешен с **x**-компонентой вектора электрического момента (рис. 2).

Д и в и н и л м е т и л $(CH_2 = CH)_2\dot{C}H$. Теоретико-групповой анализ дает $\Gamma = 3A_1 + 2B_2$ (симметрия $C_{2v}$). В соответствии с этим вековое уравнение 5-й степени распадается на уравнения 3-й и 2-й степени:

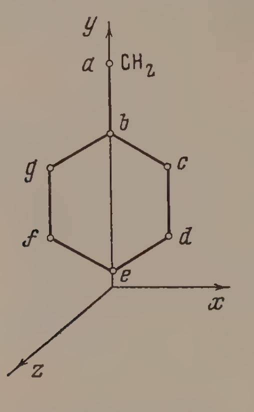



Рис. 1. $\mathbf{x} \sim B_2$; $\mathbf{y} \sim A_1$; $\mathbf{z} \sim B_1$

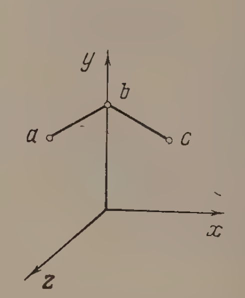



Рис. 2. $\mathbf{x} \sim B_2$; $\mathbf{y} \sim A_1$; $\mathbf{z} \sim B_1$

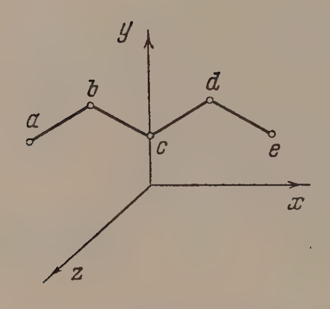



Рис. 3. $\mathbf{x} \sim B_2$; $\mathbf{y} \sim A_1$; $\mathbf{z} \sim B_1$

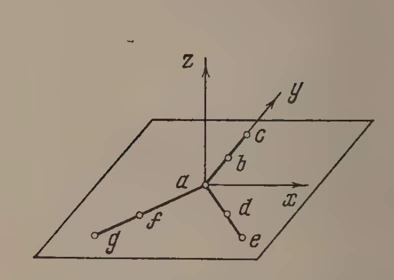



Рис. 4. **x** и **y** $\sim E'$; $\mathbf{z} \sim A''_2$.

Вековое уравнение $A_1$

$$\begin{vmatrix} x+1 & x+2,5 & 0,5x+2 \\ x+2,5 & 2,5x+4 & 2x+3,5 \\ 0,5x+2 & 2x+3,5 & 2,5x+1 \end{vmatrix} = 0$$

или

$$x^3 - 2x^2 - 5x + 4 = 0.$$

Вековое уравнение $B_2$

$$\begin{vmatrix} 1,5x & -1,5 \\ -1,5 & 1,5x-3 \end{vmatrix} = 0$$

или

$$x^2 - 2x - 1 = 0.$$

Корни кубического уравнения: —1,856; 0,679; 3,177.

Корни квадратного уравнения: —0,414; 2,414.

Энергия первого перехода $A_1 \rightarrow B_2$ составляет $1{,}442\,\alpha$. Переход разрешен с **x**-компонентой вектора электрического момента. Переход $A_1 \rightarrow A_1$ разрешен с **y**-компонентой (рис. 3).

Т р и в и н и л м е т и л $(CH_2 = CH)_3\dot{C}$. Для упрощения расчета мы приняли, что молекула тривинилметила обладает симметрией $D_{3h}$ * (рис. 4). При этом $\Gamma = 4A_1' + 2A_2' + 4E'$. Поскольку представление $E'$ дважды выражено, вековое уравнение $E'$ имеет восемь попарно равных корней. Вековые уравнения $A_1'$, $A_2'$ и $E'$ даны в табл. 2. Из уравнения $A_1'$ были найдены два низших корня; $x_1 = 2{,}65$; $x_2 = 0{,}25$. Корни квадратного уравнения $A_2'$: $x_1 = 1{,}268$; $x_2 = 4{,}732$. Из уравнения $E'$ была найдена первая пара равных корней $x_1 = x_2 = -1{,}15$.

Энергия первого перехода $A_1' \rightarrow E'$ равна $1{,}50\,\alpha$, и переход разрешен правилами отбора с компонентами x и y. Переходы $A_1' \rightarrow A_1'$ и $A_1' \rightarrow A_2'$ запрещены правилами отбора.

## РАСЧЕТ ПО МЕТОДУ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРБИТ

Для расчета электронных уровней свободных радикалов мы использовали метод молекулярных орбит, непосредственно учитывающих взаимодействие электронов [6,7]. Весь ход нашего расчета совпадает с ходом расчета электронных термов полиенов, произведенного Л. А. Блюменфельдом [5,8].

Ф е н и л м е т и л. По обычному методу молекулярных орбит получены следующие энергии орбит: $C + 2{,}101\beta$; $C \pm 1{,}259\beta$; $C \pm \beta$; $C$.

Функции молекулярных орбит:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{13{,}657}}\,[0{,}707a + 1{,}486b + 1{,}207\,(c+g) + 1{,}051(d+f) + e];$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{4{,}207}}\,[0{,}707a + 0{,}890b + 0{,}207\,(c+g) - 0{,}629\,(d+f) - e];$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{5{,}04}}\,(c + d - f - g);$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{7}}\,(2a - c + e - g);$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2{,}96}}\,(c - d + f - g);$$

$$\Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2{,}133}}\,[0{,}707a - 0{,}890b + 0{,}207\,(c+d) + 0{,}629\,(d+f) - e];$$

$$\Phi_6 = \frac{1}{\sqrt{4{,}007}}\,[0{,}707a - 1{,}486\,b + 1{,}207\,(c+g) - 1{,}051\,(d+f) + e].$$

Функции молекулярных орбит преобразуются, как следующие представления группы $C_{2v}$: $\Phi_0 \sim B_1$; $\Phi_1 \sim B_1$; $\Phi_2 \sim A_2$; $\Phi_3 \sim B_1$; $\Phi_4 \sim A_2$; $\Phi_5 \sim B_1$; $\Phi_6 \sim B_1$.

---

* В действительности симметрия ниже, так как связи C=C составляют углы в 120° со связями C—C. Но это не отражается на нашем расчете, поскольку мы учитываем только взаимодействие электронов соседних атомов.

Таблица 2

Вековое уравнение $E'$

$$\left|\begin{array}{ccccccc}
1,5x+0,75 & -0,75x-0,375 & 0,75x+0,75 & -0,375x-1,5 & -0,75x-0,375x & -0,375 & 0,75 \\
 & 1,5x+0,75 & -0,375x-1,5 & -0,375x+0,75 & 0,375x-0,375x & 0,75 & -0,375 \\
 & & 1,5x-1,5 & -0,75x+0,75 & -0,75-0,75 & -0,375x+0,75 & 0,75x-1,5 \\
 & & & 1,5x-1,5 & 1,5-0,75 & -0,375x+0,75 & -0,375x+0,75 \\
 & & & & 1,5x-3-0,75x+1,5 & -0,375x+0,75 & 0,75x-1,5 \\
 & & & & 1,5x-3 & -0,375x+0,75 & -0,375x+0,75 \\
 & & & & & 1,5x-3,75 & -0,75x+1,875 \\
 & & & & & & 1,5x+3,75
\end{array}\right|=0$$

Вековое уравнение $A_1'$

$$\left|\begin{array}{cccc}
x+1,5 & 1,5x+4,5 & 0,75x+2,25 & 1,5x+2,25 \\
 & 2,5x+11,25 & 2,25x+6,75 & 2,25x+9 \\
 & & 4,5x-4,5 & 2,25x+4,5 \\
 & & & 4,5x-2,25
\end{array}\right|=0$$

Вековое уравнение $A_2'$

$$\left|\begin{array}{cc}
4,5x-6,75 & 2,25 \\
2,25 & 1,5x-6,75
\end{array}\right|=0$$

или

$$x^2-6x+6=0$$

**Схемы электронных уровней фенилметила ***

| Уровень | $\psi_0$ | $\psi_1$ | $\psi_2$ | $\psi_3$ | $\psi_4$ | $\psi_5$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | | | | | ↑ | |
| 4 | | | | ↑ | | |
| 3 | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | | | ↑↓ |
| 2 | ↑↓ | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| 1 | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ |
| 0 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ |

$$\psi_0 \sim B_1;\ \psi_1 \sim A_2;\ \psi_2 \sim B_1;\ \psi_3 \sim A_2;\ \psi_4 \sim B_1;\ \psi_5 \sim B_1.$$

Согласно правилам отбора переход $B_1 \rightarrow B_1$ разрешен с y-компонентой, $B_1 \rightarrow A_2$ разрешен с **x**-компонентой вектора электрического момента.

Электронные термы фенилметила, выраженные через орбитальные интегралы, и их численные значения в электрон-вольтах:

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 + 2(T_{03} - T_{02} + T_{13} - T_{12}) + T_{33} - T_{22} + P_{02} - P_{03} + P_{12} - P_{13} = 4{,}18;$$

$$E_2 - E_0 = \varepsilon_3 - \varepsilon_1 + 2(T_{03} - T_{01} + T_{23} - T_{12}) + T_{33} - T_{11} + P_{01} - P_{03} + P_{12} - P_{23} = 3{,}78.$$

$$E_3 - E_0 = \varepsilon_4 - \varepsilon_3 + 2(T_{04} - T_{03} + T_{14} - T_{13} + T_{24} - T_{23}) + P_{03} - P_{04} + P_{13} - P_{14} + P_{23} - P_{24} = 3{,}81;$$

$$E_4 - E_0 = \varepsilon_5 - \varepsilon_3 + 2(T_{05} - T_{03} + T_{15} - T_{13} + T_{25} - T_{23}) + P_{03} - P_{05} + P_{13} - P_{15} + P_{23} - P_{25} = 5{,}01;$$

$$E_5 - E_0 = \varepsilon_3 - \varepsilon_0 + 2(T_{23} + T_{13} - T_{01} - T_{02}) + T_{33} - T_{00} + P_{01} + P_{02} - P_{13} - P_{23} = 5{,}25.$$

Винилметил. Функции молекулярных орбит имеют вид:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2{,}735}}(0{,}707a + b + 0{,}707c);$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - c);$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{1{,}265}}(0{,}707a - b + 0{,}707c).$$

Молекула обладает симметрией $C_{2v}$. При этом $\Phi_0 \sim B_1$; $\Phi_1 \sim A_2$; $\Phi_2 \sim B_1$.

---

* Из этой серии переходов одного электрона мы опускаем переход с орбиты 3 на орбиту 6, так как согласно расчету этот уровень лежит значительно выше рассматриваемых.

**Схемы электронных состояний**

| | $\psi_0$ | $\psi_1$ | $\psi_2$ |
|---|---|---|---|
| 2 | — | ↑ | — |
| 1 | ↑ | — | ↑↓ |
| 0 | ↑↓ | ↑↓ | ↑ |

Функции нулевого приближения $\psi$ преобразуются при операциях симметрии следующим образом: $\psi_0 \sim A_2$; $\psi_1 \sim B_1$; $\psi_2 \sim B_1$.

На основании правил отбора оптические переходы $B_1 \to A_2$ разрешены с компонентой **x**-вектора электрического момента.

Электронные термы винилметила в электрон-вольтах:

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + 2(T_{02} - T_{01}) + P_{01} - P_{02} = 8{,}96;$$
$$E_2 - E_0 = \varepsilon_1 - \varepsilon_0 + T_{11} - T_{00} = 3{,}53.$$

Д и в и н и л м е т и л. Для дивинилметила функции молекулярных орбит имеют вид:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{4{,}351}}(0{,}5a + 0{,}866b + c + 0{,}866d = 0{,}5e);$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{5{,}04}}(a + b - d - e);$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(a - c + e);$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2{,}96}}(a - b + d - e);$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{1{,}649}}(0{,}5a - 0{,}866b + c - 0{,}866d + 0{,}5e).$$

Молекула обладает симметрией $C_{2v}$. При этом: $\Phi_0 \sim -B_1$; $\Phi_1 \sim A_2$; $\Phi_2 \sim B_1$; $\Phi_3 \sim A_2$; $\Phi_4 \sim B_1$.

**Схемы электронных состояний**

| | $\psi_0$ | $\psi_1$ | $\psi_2$ | $\psi_3$ | $\psi_4$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 4 | — | — | — | — | ↑ |
| 3 | — | ↑ | — | — | — |
| 2 | ↑ | — | ↑↓ | ↑↓ | — |
| 1 | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑↓ | ↑↓ |
| 0 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑↓ |

Функции нулевого приближения $\psi$, записанные как произведения одноэлектронных молекулярных орбит, преобразуются, как функции орбит с неспаренным электроном:

$$\psi_0 \sim B_1;\ \psi_1 \sim A_2;\ \psi_2 \sim A_2;\ \psi_3 \sim B_1;\ \psi_4 \sim B_1.$$

Iо правилам отбора переход $B_1 \to B_1$ разрешен с y-компонентой вектора лектрического момента, а переход $B_1 \to A_2$ разрешен с x-компонентой.

Энергии электронных переходов в электрон-вольтах:

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 + 2(T_{03} + T_{13} - T_{02} - T_{12}) + P_{02} + P_{12} - P_{03} - P_{13} = 5{,}39;$$

$$E_2 - E_0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + T_{22} - T_{11} + 2(T_{02} - T_{01}) + P_{01} - P_{02} = 2{,}57;$$

$$E_3 - E_0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_0 + T_{22} - T_{00} + 2(T_{12} - T_{01}) + P_{01} - P_{12} = 4{,}19;$$

$$E_4 - E_0 = \varepsilon_4 - \varepsilon_2 + 2(T_{04} + T_{14} - T_{02} - T_{12}) + P_{02} + P_{12} - P_{04} - P_{14} = 9{,}86.$$

Тривинилметил. При расчете тривинилметила мы приняли, что молекула обладает симметрией $D_{3h}$ (рис. 2). Молекулярные орбиты по обычному методу: $C \pm 2\beta$; $C \pm \beta$; $C \pm \beta$; $C$.

Функции молекулярных орбит имеют вид:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{36{,}48}}(3a + 2b + 2d + 2f + c + e + g);$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{15{,}12}}(2b + 2c - d - f - e - g);$$

$$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{15{,}12}}(2d + 2e - b - f - c - g);$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(a - c - e - g);$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{8{,}88}}(2b - 2c - d - f + e + g);$$

$$\Phi_{-3} = \frac{1}{\sqrt{8{,}88}}(2d - 2e - b - f + c + g);$$

$$\Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{11{,}52}}(3a - 2b - 2d - 2f + c + e + g).$$

Из таблицы характеров для $D_{3h}$ видно, что $\Phi_0 \sim A_2''$; и $\Phi_{-1} \sim E''$; $\Phi_2 \sim A_2''$; $\Phi_3$ и $\Phi_{-3} \sim E''$; $\Phi_4 \sim A_2''$.

**Схемы электронных состояний**

| Уровень | $\psi_0$ | $\psi_1$ | $\psi_{-1}$ | $\psi_2$ | $\psi_{-2}$ | $\psi_3$ | $\psi_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | — | — | — | — | — | — | ↑ |
| 3, −3 | — , — | — , — | — , — | ↑ , — | — , ↑ | — , — | — , — |
| 2 | ↑ | ↑↓ | ↑↓ | — | — | ↑↓ | — |
| 1, −1 | ↑↓ , ↑↓ | ↑ , ↑↓ | ↑↓ , ↑ | ↑↓ , ↑↓ | ↑↓ , ↑↓ | ↑↓ , ↑↓ | ↑↓ , ↑↓ |
| 0 | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑↓ |

$\psi_0 \sim A_2''$; $\psi_1$ и $\psi_{-1} \sim E''$; $\psi_2$ и $\psi_{-2} \sim E''$; $\psi_3 \sim A_2''$; $\psi_4 \sim A_2''$.

Iо правилам отбора: переход $A_2'' \to A_2''$ запрещен, а переход $A_2'' \to E''$ разрешен с x- и y-компонентами.

Энергии электронных переходов в электрон-вольтах:

$$E_1 - E_0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + 2(T_{02} - T_{01} + T_{12} - T_{11}) + T_{22} - T_{11} + P_{01} - P_{02} + P_{11} - P_{12} = 1{,}92;$$

$$E_2 - E_0 = \varepsilon_3 - \varepsilon_2 + 2(T_{03} - T_{02} + T_{13} + T_{-13} - 2T_{12}) + P_{02} - P_{03} + 2P_{12} - P_{13} - P_{-13} = 5{,}40;$$

$$E_3 - E_0 = \varepsilon_2 - \varepsilon_0 + 4(T_{12} - T_{01}) + T_{22} - T_{00} + 2(P_{01} - P_{12}) = 4{,}45;$$

$$E_4 - E_0 = \varepsilon_4 - \varepsilon_2 + 2T_{04} - T_{02} + 2(T_{14} - T_{12}) + P_{02} - P_{04} + 2(P_{12} - P_{14}) = 8{,}56.$$

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА

В табл. 3 приведены вычисленные по методу валентных схем значения энергии перехода из основного в первое возбужденное состояние для бензола, стирола, нафталина и наши данные для фенилметила. Как видно, для фенилметила энергия первого перехода 1,66 $\alpha$ значительно меньше, чем для бензола, т. е. присоединение к фенильному кольцу группы $CH_2$ с неспаренным $\pi$-электроном вызывает резкий сдвиг поглощения в сторону

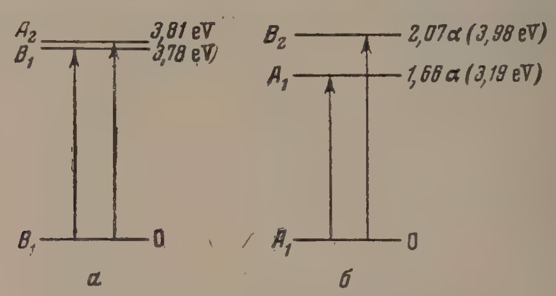



Рис. 5. *а* — по методу молекулярных орбит; *б* — по методу валентных схем

длинных волн. Энергия первого перехода семиэлектронной системы фенилметила даже ниже соответствующих энергий для восьмиэлектронной системы стирола и десятиэлектронной системы нафталина. Величина 1,66 $\alpha$ соответствует 3900 Å, т. е. границе ультрафиолетовой и видимой части спектра. Это означает, что если бы фенилметил существовал в заметной равновесной концентрации, то он был бы, возможно, слегка окрашен. Отсюда понятно, что сопряжение трех фенильных колец в трифенилметиле уже приводит к поглощению в начале видимой области, тогда как гексафенилэтан с изолированными фенильными кольцами и со всеми спаренными электронами бесцветен, и его длинноволновой максимум поглощения должен лежать в области первой полосы поглощения бензола.

Таблица 3

| Вещество | Число $\pi$-электронов | $E_1 - E_0$ (расчет) | Ссылка |
|---|---|---|---|
| Бензол | 6 | 2,6$\alpha$ | [9] |
| Фенилметил | 7 | 1,66$\alpha$ | |
| Стирол | 8 | 2,49$\alpha$ | [3] |
| Нафталин | 10 | 2,03$\alpha$ | [10] |

Представляет интерес сопоставить электронные термы фенилметила, полученные при помощи метода валентных схем, с результатами расчета, произведенного нами по усовершенствованному методу молекулярных орбит (рис. 5). Количественного совпадения результатов расчета по обоим приближенным методам ожидать, конечно, нельзя. Однако, сопоставляя величины энергии первого перехода фенилметила (3,78 eV) и бензола (5,0 eV [6]), полученные по методу молекулярных орбит, можно придти

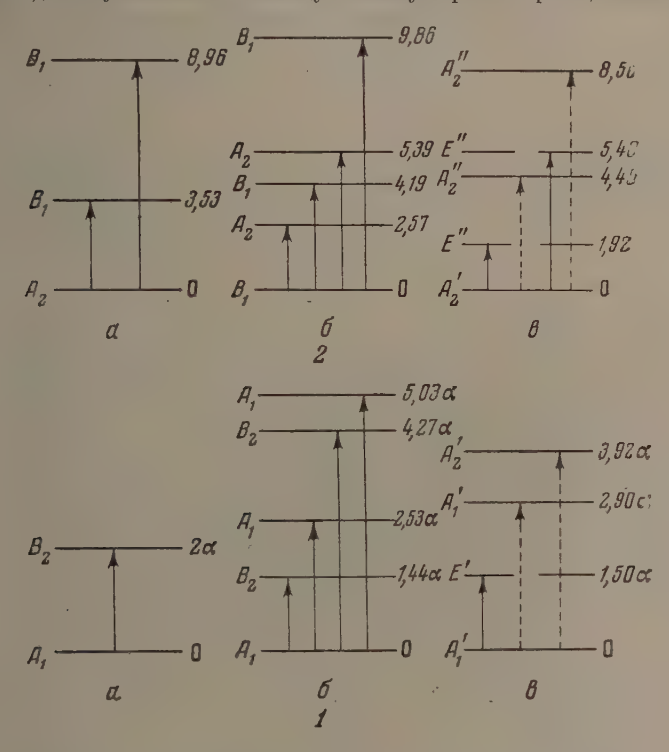



Рис. 6. *1* — электронные термы по методу молекулярных орбит в электрон-вольтах: *а* — винилметил; *б* — дивинилметил; *в* — тривинилметил; *2* — электронные термы по методу валентных схем: *а* — винилметил; *б* — дивинилметил; *в* — тривинилметил

к заключению, что метод молекулярных орбит в качественной форме, так же как и метод валентных схем, хорошо передает наблюдаемый батохромный эффект при диссоциации арилзамещенных этапов на свободные радикалы.

Таблица 4

| Полиен | Число π-электронов | $E_1 - E_0$ в eV | Свободный радикал | Число π-электронов | $E_1 - E_0$ в eV |
|---|---|---|---|---|---|
| Этилен | 2 | 13,96 | Винилметил | 3 | 3,53 |
| Бутадиен | 4 | 7,40 | Дивинилметил | 5 | 2,57 |
| Гексатриен | 6 | 6,13 | Тривинилметил | 7 | 1,92 |
| Октатетраен | 8 | 5,34 | | | |

Результаты расчета электронных термов моно-, ди- и тривинилметила (рис. 6), т. е. простейших свободных радикалов, отличающихся числом заместителей у метильного атома углерода, находятся в согласии с тем опытным фактом, что увеличение системы сопряженных связей вызывает батохромный эффект.

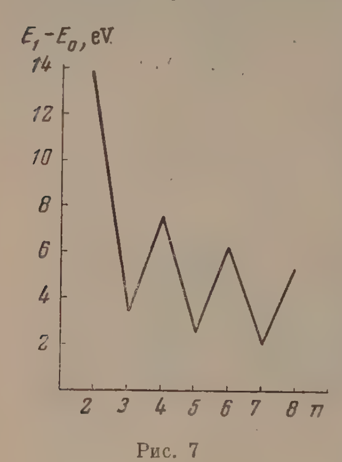


Рис. 7

В табл. 4 сопоставлены энергии первого перехода полиенов, рассчитанные по методу молекулярных орбит [8], с результатами нашего расчета винилметилов, являющихся также полиенами $C_nH_{n+2}$, у которых $n$ равно 3, 5 и 7.

График, построенный по данным этой таблицы (рис. 7), показывает, что появление у молекулы полиена неспаренного π-электрона производит более сильное батохромное действие, чем увеличение числа сопряженных связей.

## ВЫВОДЫ

1. По методу валентных схем и по усовершенствованному методу молекулярных орбит рассчитаны электронные уровни фенилметила. Показано, что наличие неспаренного π-электрона в системе сопряженных связей свободного радикала вызывает сильный батохромный эффект. Этим объясняется возникновение окраски при диссоциации бесцветных арилзамещенных этанов на свободные радикалы.

2. Рассчитаны электронные термы винилметила, дивинилметила и тривинилметила по обоим методам квантовой химии. Расчет подтвердил наблюдаемую на опыте закономерность смещения поглощения в сторону длинных волн с увеличением системы сопряженных связей. Расчет показал, что неспаренный π-электрон в системе сопряженных связей молекулы производит значительно большее батохромное действие, чем увеличение числа сопряженных связей.

Брестский государственный
педагогический институт им. А. С. Пушкина

Поступила
2.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Эйринг, Д. Уолтер, Д. Кимбал, Квантовая химия, ИИЛ, М., 1948.
2. В. Герман, ДАН, 41, 209, 1943.
3. Л. А. Блюменфельд, ЖЭТФ, 18, 837, 1948.
4. H. James a. Coolidge, Journ. Chem. Phys., 1, 825, 1933.
5. Л. А. Блюменфельд, Диссертация, Физико-химич. ин-т им. Л. Я. Карпова, 1948.
6. M. Goeppert-Mayer a. A. Sklar, Journ. Chem. Phys., 6, 645, 1938.
7. Л. А. Блюменфельд, ЖЭТФ, 18, 670, 1948.
8. Л. А. Блюменфельд, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 594, 1948.
9. A. Sklar, Journ. Chem. Phys., 5, 669, 1937.
10. Л. А. Блюменфельд, Журн. физ. химии, 21, 529, 1947

# МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ РАДИКАЛОВ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ *

*В. С. Россихин, И. Л. Цикора*

Ранее [1] нами были описаны спектры, возбуждаемые в $CO_2$ и в воздухе, при атмосферном давлении, разными генераторами высокой частоты. В настоящей работе на основании спектроскопических наблюдений высокочастотного разряда от генератора затухающих колебаний ($\lambda$ = 170 м) в $CO_2$, $CCl_4$ и их смесях с водородом и азотом предлагается механизм образования радикалов $C_2$, CH, CN и OH.

Высокочастотный разряд происходил в разрядной трубке, изготовленной из молибденового стекла с впаянными в нее молибденовыми электродами. Расстояние между электродами равнялось 2 мм. Давление газа в сосуде можно было изменять от 3 мм рт. ст. до атмосферного. Излучение от зоны разряда через кварцевое окно, впаянное в трубку, фокусировалось на щель спектрографа. Спектры фотографировались при помощи кварцевого (ИСП-22) и стеклянного (ИСП-51) спектрографов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Спектр разряда в $CO_2$ с небольшой примесью азота, сфотографированный при атмосферном давлении, состоял из полос $C_2$, CN, слабо выраженной полосы OH и интенсивной линии C (2478,6Å), в то время как в чистом $CO_2$ полосы CN отсутствовали. При этом было установлено, что радикал $C_2$ появляется при любых давлениях от 3 до 760 мм рт. ст.

Исследование характера изменения интенсивности $C_2$, CN и C в зависимости от степени разбавления $CO_2$ воздухом показало, что с увеличением концентрации воздуха от 5 до 30% интенсивность полос радикала CN возрастает (рис. 1), тогда как интенсивность полос радикала $C_2$ и линии атомарного углерода резко падает. Для того чтобы почернения лежали в области прямолинейного участка характеристической кривой фотопластинки («Изохром» 65 единиц ГОСТ), время экспозиции составляло 2 мин. для C и CN и 10 мин. для $C_2$.

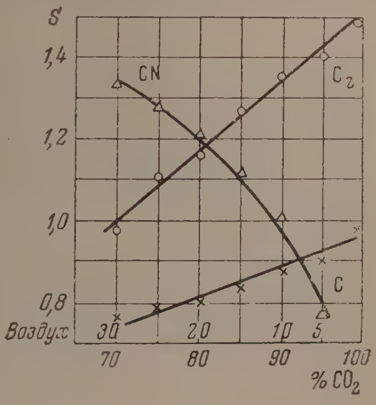


Рис. 1

Спектр разряда в $CCl_4$ при давлении 60 мм рт. ст. состоит из интенсивных полос $C_2$ и интенсивных линий углерода и ионов атомарного хлора.

Разряд в $C_2H_2$ при давлении в 3 мм рт. ст. характеризуется присутствием интенсивных полос $C_2$, полосы CH и линии C. Увеличение давления в разрядном сосуде сопровождается ростом интенсивности $C_2$ и C и уменьшением интенсивности полосы CH, которая, начиная с 50 мм рт. ст., практически исчезает.

Для выяснения условий образования радикала CH нами были сфотографированы спектры высокочастотного разряда в смеси $CO_2$ с $H_2$

* В работе принимала участие А. Н. Яковлева.

и $CCl_4$ с $H_2$. На рис. 2 приведен спектр разряда в смеси углекислого газа с водородом и четыреххлористого углерода с водородом при давлении 200 мм рт. ст. Как видно из этого рисунка, спектр смеси $CO_2 + H_2$ (рис. 2,*а*) содержит полосы $C_2$ (система Свана), полосы CO (система Ангстрема), полосу CH и линию атомарного водорода. Спектр разряда в $CCl_4+H_2$ содержит интенсивные полосы $C_2$ и CH, линии ионов хлора и атомарного водорода (рис. 2 *б*).

Исследования разряда в смеси углекислого газа с водородом при постоянном давлении (260 мм рт. ст.) показали, что при увеличении концентрации водорода (при одновременном уменьшении концентрации углекислого газа) возрастает интенсивность водородной линии, резко падает интенсивность радикала $C_2$, интенсивность CH доходит до насыщения, а затем убывает, интенсивность полос CO остается почти постоянной (рис. 3). Аналогичная картина наблюдается и в том случае, когда количество углекислого газа остается постоянным и добавляется разное количество водорода. Здесь, как и в предыдущем случае, условия возбуждения оставались постоянными, так как разряд в каждой составленной смеси $CO_2 + H_2$ проходил при одном и том же давлении (200 мм рт. ст.).

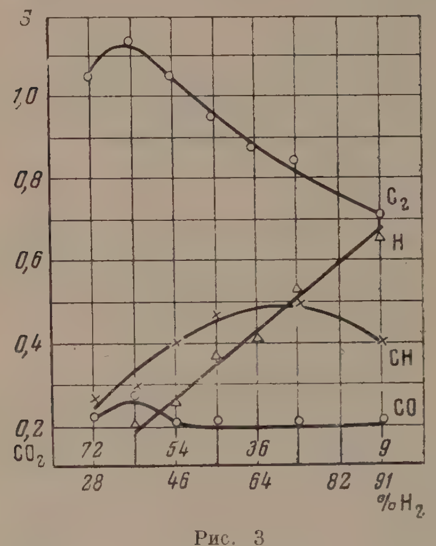



Рис. 3

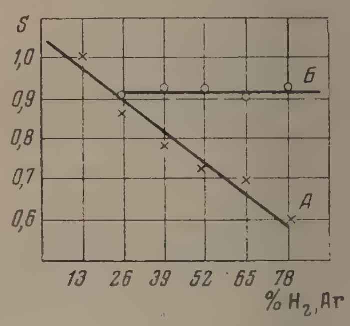



Рис. 4

На рис. 4 даны кривые зависимости интенсивности линии C от степени разбавления одного и того же количества $CO_2$ водородом *А* и аргоном *Б*. Интенсивность линии C с увеличением количества $H_2$ убывает, а с увеличением Ar остается постоянной.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Мицушима, Морино и др. [2] отсутствие полос $C_2$ в спектре факельного разряда в $CO_2$ объясняют тем, что наиболее вероятным механизмом образования $C_2$ в этом случае должна быть реакция:

$$CO^* + CO_2 = C_2 + O_2 + O\ (^3p) - 19{,}5\ eV.$$

Появление полос $C_2$ в факельном разряде в CO обусловлено реакцией:

$$CO^* + CO = C_2 + O_2 - 13{,}9\ eV,$$

требующей меньшей энергии. Как в первом, так и во втором случае образование радикала $C_2$ авторы связывают с наличием возбужденных молекул $CO^*$.

Как мы указывали выше, в спектре высокочастотного разряда от генератора затухающих колебаний в $CO_2$ наряду с полосами $C_2$ наблюда-

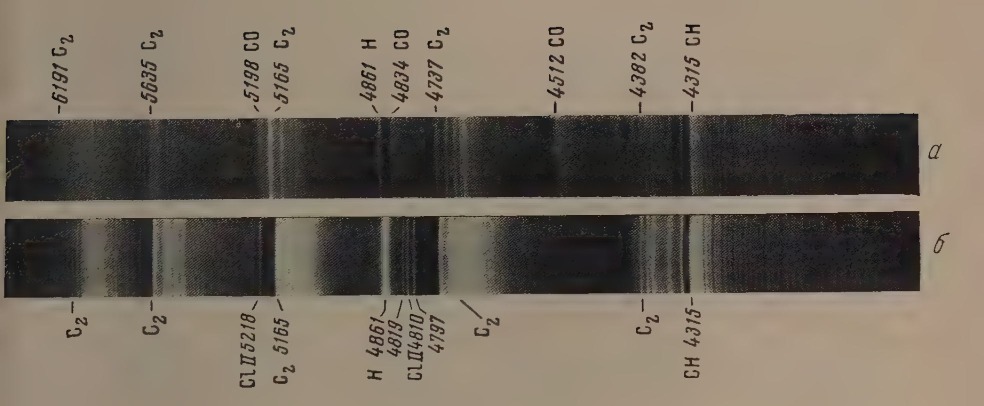

6191 $C_2$
5635 $C_2$
5198 CO
5165 $C_2$
4861 H
4834 CO
4737 $C_2$
4512 CO
4382 $C_2$
4315 CH
а
б
$C_2$
$C_2$
CII 5218
$C_2$ 5165
H 4861
4819
CII 4810
4797
$C_2$
$C_2$
CH 4315

Рис. 2

лись (при давлении ниже атмосферного) полосы CO (рис. 2,*а*). Это дало нам возможность проследить за изменением интенсивности полос CO и $C_2$ в зависимости от концентрации $CO_2$ (рис. 3) при постоянном давлении и от давления в разрядном сосуде (рис. 5) при постоянной концентрации смеси.

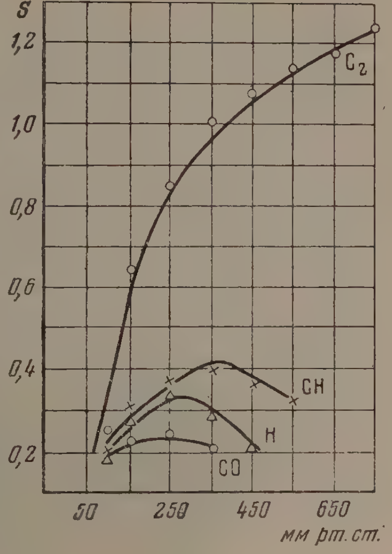


Рис. 5

Из приведенных кривых видно, что интенсивность полосы CO как при изменении концентрации $CO_2$ и постоянном давлении, так и при изменении давления и постоянной концентрации почти не изменялась. Интенсивность полосы $C_2$ сильно возрастает с увеличением давления и концентрации $CO_2$. Таким образом предложенный Мицушима, Морино и др. механизм образования $C_2$ в высокочастотном разряде нашими исследованиями не подтверждается.

Разное время экспозиции, необходимое для обнаружения полос $C_2$, CN и линии C, дает нам основание утверждать, что образование $C_2$ происходит после появления атомарного углерода и радикалов CN. Появление в спектре интенсивной линии атомарного углерода указывает на то, что при данном высокочастотном разряде процесс диссоциации молекулы $CO_2$ идет до образования свободных атомов углерода и кислорода. Атомы углерода, соединяясь с азотом, образуют CN.

Образование радикала $C_2$ при высокочастотных разрядах в $CO_2$ и CO с примесью азота [1—3] может идти благодаря следующим реакциям:

$$2CN \to C_2 + N_2; \qquad (1)$$

$$C + C \to C_2. \qquad (2)$$

Согласно (1) появление в спектре полосы $C_2$ связано с наличием полос CN, и с ростом последней должна расти и интенсивность полосы $C_2$. Однако, как показали наши исследования, с уменьшением количества азота в $CO_2$ интенсивность полос $C_2$ возрастала, а интенсивность CN убывала (рис. 1). Спектр чистого $CO_2$ характеризуется отсутствием полос CN и наличием интенсивных полос $C_2$. Аналогичная картина наблюдается и при высокочастотном разряде в парах четыреххлористого углерода.

Приведенные спектрограммы и кривые показывают, что наиболее вероятным механизмом образования $C_2$ является полимеризация атомов свободного углерода. Более того, образование радикала CN также требует наличия атомарного углерода.

Как уже отмечалось выше, в спектре высокочастотного разряда в $CO_2$ всегда присутствует полоса OH (3063,6Å). Появление радикала OH обусловлено диссоциацией паров воды, содержащихся в $CO_2$. Наличие в разрядной зоне радикалов $C_2$ и OH должно было бы привести к реакции

$$C_2 + OH \to CH + CO.$$

Однако в спектре разряда как при атмосферном, так и при пониженном давлении полосы, принадлежащие CH, не наблюдались. Полосы CH не появлялись даже при разряде в специально увлажненной $CO_2$, хотя ин-

тенсивность OH и была значительно больше интенсивности полосы OH в разряде в $CO_2$, взятом непосредственно из баллона.

При исследовании высокочастотного разряда в смеси $CO_2 + H_2$ и $CCl_4 + H_2$ оказалось, что полоса CH (4315 Å) появлялась только при добавлении водорода; при этом она становилась более интенсивной при избытке водорода (рис. 3). При добавке водорода к $CO_2$ заметно усиливается и интенсивность полосы OH. Полоса CH (как в смеси $CO_2 + H_2$, так и $CCl_4 + H_2$) появляется одновременно с появлением линии атомарного водорода. Следует заметить, что CH появляется в спектре разряда только при давлениях 550 мм рт. ст. и ниже (рис. 5).

В спектре разряда в $CCl_4 + H_2$ при отсутствии полос OH наблюдается полоса CH наряду с полосами $C_2$ и линиями углерода и ионов хлора.

Все эти данные говорят в пользу того, что наиболее вероятной реакцией, ведущей к образованию радикала CH, при высокочастотных разрядах является реакция соединения атомов углерода с водородом. Это также подтверждается изменением интенсивности линии атомарного углерода при добавлении к одному и тому же количеству $CO_2$ водорода и аргона (рис. 4).

Наблюдаемое нами значительное усиление полосы OH при добавлении к $CO_2$ водорода можно объяснить тем, что наряду с образованием OH за счет диссоциации молекулы воды идет также и реакция соединения водорода с кислородом, образовавшимся благодаря диссоциации молекулы $CO_2$.

## ВЫВОДЫ

1. Полученные в этой работе данные подтверждают сделанные нами ранее [1] предположения о механизме образования $C_2$. Необходимым условием для образования $C_2$ является наличие атомов свободного углерода.

2. Установлено, что полоса CH (4315 Å) в спектре разряда $CO_2$, $CCl_4$ появляется только при наличии в разрядной трубке водорода. Наиболее вероятным механизмом образования CH является реакция соединения атомов углерода и водорода. Впервые такого рода реакция наблюдалась Л. И. Авраменко [4].

Днепропетровский государственный университет

Поступила 9.VII.1955

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Россихин, И. Л. Цикора, Журн. физ. химии, 29, 1080, 1955.
2. C. Mizuchima, T. Morino, H. Hirao, Hirabajachi, K. Kakihara, T. Mizuchima, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 5176 1950.
3. К. Н. Мочалов, ДАН, 67, 241, 1949.
4. Л. И. Авраменко, Журн. физ. химии, 20, 1299, 1946.

# *МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ*

## РАСЧЕТ ФИЗИЧЕСКОЙ ДОЗЫ γ-ИЗЛУЧЕНИЯ

### I. ДОЗА ОТ ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ЗАЩИТЫ

***И. А. Калинин и П. Я. Вертебный***

В практике работы с радиоактивными изотопами часто возникает необходимость определения расчетным путем как величины мощности дозы от γ-источника, так и толщины защитного материала, снижающего дозу до допустимой величины. Учитывая, что радиоизотопы могут быть распределены в веществе-носителе различной геометрической формы и иметь сложный спектр излучения, решить эту задачу в общем виде строго математически с достаточным физическим обоснованием вряд ли представляется возможным.

Наибольшая трудность возникает при оценке величины «добавочной» дозы, которая обусловливается рассеянным излучением. Авторы ранних работ, посвященных вопросам прохождения γ-излучения через вещество, при выводе расчетных формул обычно ограничивались только эффектом поглощения γ-квантов, оцениваемым введением экспоненциального множителя.

Наряду с имеющимися в литературе попытками строгого решения этой задачи применительно к некоторым частным случаям [1] представляется возможным использовать простой способ учета рассеянного излучения при выводе практически важных расчетных формул. Этот способ заключается в подстановке в виде дополнительного множителя двучлена $B=1+\alpha\mu l$ (где $\alpha$ — постоянная, $\mu$ — коэффициент поглощения γ-квантов, $l$ — толщина материала) в дифференциальные формулы, содержащие экспоненциальный множитель, учитывающий только эффект поглощения γ-квантов. Выбранная линейная зависимость величины $B$ от $l$ позволяет получить сравнительно простые интегральные формулы, удобные как для эпизодических расчетов по ним, так и для составления таблиц, графиков и номограмм.

### МОЩНОСТЬ ДОЗЫ ОТ ТОЧЕЧНОГО ИСТОЧНИКА БЕЗ УЧЕТА РАССЕЯННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Рассмотрим точечный источник активностью $A$ кюри (Cu), находящийся в воздухе при нормальных условиях. Примем, что каждый распад сопровождается испусканием одного γ-кванта с энергией $E_\gamma$ мегаэлектронвольт (MeV). Интенсивность излучения $I$ в электронвольтах (eV) на расстоянии $l$ см от источника составит

$$I = \frac{3{,}7\cdot 10^{10} A E_\gamma \cdot 10^6}{4\pi l^2}\, e^{-\mu l}\ \text{eV/см}^2\text{сек.}, \qquad (1)$$

где $\mu$ — суммарный линейный коэффициент поглощения в воздухе γ-квантов данной энергии в см$^{-1}$.

Умножая интенсивность излучения на линейный коэффициент истинного поглощения энергии (преобразование ее в кинетическую энергию электронов) $\sigma_a$, а также учитывая, что для образования одной пары ионов в воздухе требуется около 32,5 eV энергии и что заряд однократно заряженного иона равен $4{,}8\cdot 10^{-10}$ абс. эл. стат. ед., найдем величину заряда ионов одного знака, которые образуются в 1 см$^3$ воздуха в течение 1 часа:

$$D_т' = I\sigma_a\, \frac{4{,}8\cdot 10^{-10}\cdot 3{,}6\cdot 10^3}{32{,}5}\ \frac{\text{абс. эл. стат. ед.}}{\text{см}^3\ \text{час}}. \qquad (2)$$

Величина $D_т'$ численно равна мощности дозы в рентгенах (r) за один час. Произведя подстановку и упрощения, получим

$$D_т = 1{,}56\cdot 10^8 E_\gamma \sigma_a A\, \frac{e^{-\mu l}}{l^2}\ \frac{\text{r}}{\text{час}} \qquad (3)$$

или

$$D_т = kA \frac{e^{-\mu l}}{l^2} \frac{г}{час}, \tag{4}$$

где $k = 1{,}56 \cdot 10^8 E_\gamma \sigma_a$ — постоянная величина для данного значения энергии γ-квантов.

Если спектр излучения не является монохроматическим, то расчет производится для каждой составляющей отдельно с учетом количества γ-квантов данного сорта, приходящихся на один распад, и затем частные значения мощности дозы суммируются.

Значения $\mu$ и $\sigma_a$ находятся из таблиц и графиков. На рис. 1 представлен график зависимости суммарного коэффициента поглощения $\mu$ от энергии $E$ γ-квантов. В табл. 1 приведены величины линейных коэффициентов фотоэлектрического поглощения, комптоновского взаимодействия и образования пар.

На рис. 2 изображена зависимость $\sigma_a$ от энергии γ-квантов.

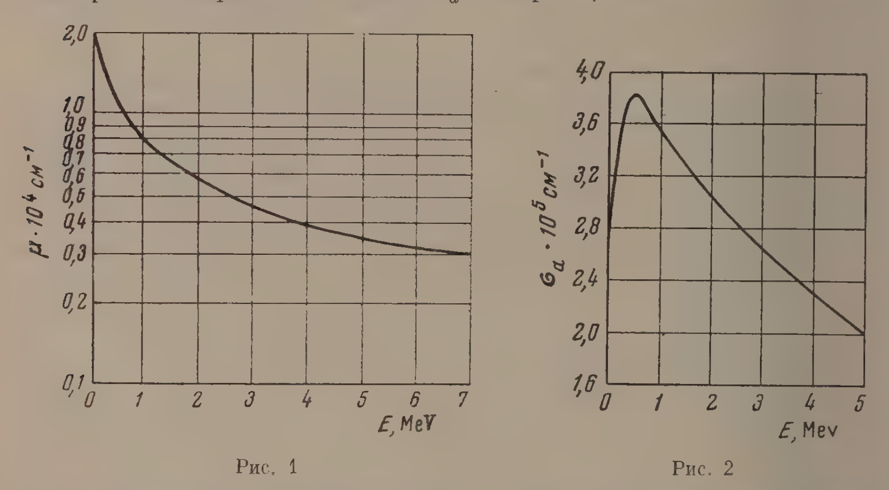



Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Коэффициент поглощения γ-квантов в воздухе в зависимости от энергии

Рис. 2. Линейный коэффициент истинного поглощения в зависимости от энергии γ-квантов

Таблица 1

| $E_{MeV}$ | $\mu_{фот}$ | $\mu_{пар}$ | $\mu_C$ | $\mu$ |
|---|---|---|---|---|
| 0,1 | $0{,}06 \cdot 10^{-4}$ | 0 | $1{,}91 \cdot 10^{-4}$ | $1{,}97 \cdot 10^{-4}$ |
| 0,25 | 0 | 0 | 1,46 | 1,46 |
| 0,5 | 0 | 0 | 1,11 | 1,11 |
| 1,0 | 0 | 0 | 0,812 | 0,812 |
| 2,0 | 0 | $0{,}007 \cdot 10^{-4}$ | 0,562 | 0,569 |
| 3,0 | 0 | 0,016 | 0,442 | 0,458 |

Как видно из табл. 1, коэффициент поглощения γ-квантов в воздухе в широком диапазоне энергии (0,4—2,5 MeV) в основном определяется комптоновским взаимодействием. В силу этого коэффициент электронного преобразования $\sigma_a$ в этом интервале энергии можно отождествить с коэффициентом истинного комптоновского поглощения*.

* На рис. 1 приведен полный коэффициент поглощения, приблизительно равный сумме коэффициентов истинного комптоновского поглощения и комптоновского рассеяния.

Для энергии γ-квантов около 1 MeV значение $\sigma_a$ можно принять равным ,6·$10^{-5}$ $см^{-1}$ и $\mu$ равным 1,0·$10^{-4}$ $см^{-1}$. Учитывая это, а также принимая во внимание, что для расстояния $l < 10$ м ($10^3$ см) множитель $e^{-0{,}0001\,l}$ близок к единице, ормулу (3) можно представить в виде:

$$D_{т} = 5{,}6\cdot 10^3 E_\gamma A \frac{1}{l^2} \frac{\text{r}}{\text{час}} \; (l < 10^3 \text{ см}). \qquad (5)$$

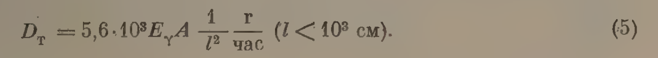


Рис. 3. Номограмма для определения дозы γ-излучения от точечного источника ($l < 10^3$ см). Пример 1

В случае, если количество γ-квантов данной энергии $E_\gamma$, приходящихся на один распад, составляет $\nu$, формула имеет вид:

$$D_{т} = 5{,}6\cdot 10^3 E_\gamma A \nu \frac{1}{l^2} \frac{\text{r}}{\text{час}}. \qquad (6)$$

На рис. 3 приведена номограмма для определения мощности дозы от точечного источника, в основу построения которой положена формула (5).

Пример 1. Дано вещество активностью $A = 10$ Cu. Известно, что каждый распад сопровождается испусканием одного γ-кванта с энергией $E_\gamma = 1$ MeV. Активность в виде «точечного» источника находится на расстоянии $l = 4$ м. Требуется определить мощность дозы в данном месте.

Для нахождения ответа соединяем точку с пометкой 1 шкалы $E_\gamma$ и точку с пометкой 400 шкалы $l$. Точку пересечения прямой с немой шкалой соединяем с точкой 10 шкалы $A$. Ответ получаем на шкале $D$. Величина $D = 0{,}4$ r/час.

Пример 2. Какую активность $Co^{60}$ следует поместить на расстоянии 2 м, чтобы доза составила 1 r/час? Известно, что $Co^{60}$ на один распад испускает два γ-кванта со средней энергией $\bar{E}_\gamma = 1,25$ MeV.

Соединяем точку 1,25 шкалы $E_\gamma$ с точкой 200 шкалы $l$. Отметку на немой шкале соединяем с точкой 1,0 шкалы $D$. Получаем число 5 на шкале $A$. Активность была бы равна 5 Cu в том случае, если бы каждый распад сопровождался вылетом только одного γ-кванта. Учитывая замечание, приведенное в условии, получаем $A = 2,5$ Cu.

Вывод расчетных формул для определения мощности дозы и конечный вид самих формул в разных источниках часто бывают неодинаковыми, хотя суть остается той же. В частности, это объясняется выбором эквивалентных соотношений между рентгеном и другими единицами, а также выбором величины энергии ионизации.

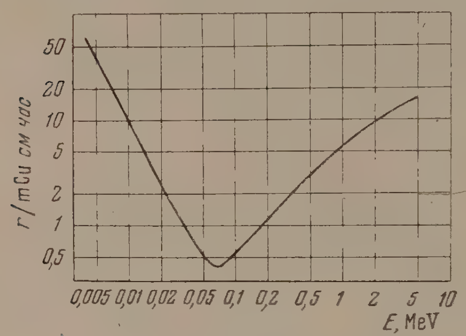



Рис. 4. График зависимости дозы от энергии γ-квантов

Формула (3) в сочетании с графиком рис. 2 для энергии γ-квантов не меньше 0,1 MeV, а для меньшей энергии—с использованием таблиц эффективных сечений, — дает возможность представить графически зависимость величины дозы от энергии γ-квантов для выбранного значения величины активности. На рис. 4 представлена величина мощности дозы в r/час, создаваемая источником активностью 1 mCu, находящимся в воздухе на расстоянии 1 см, в зависимости от энергии γ-квантов. Предполагается, что каждый распад сопровождается испусканием одного γ-кванта.

Если изотоп имеет сложный спектр, то дозу следует определять для каждой составляющей отдельно. Полученная величина дозы часто называется ионизационной γ-постоянной изотопа и служит для расчетов мощности дозы при меняющихся значениях активности и расстояния:

$$D_т = I_\gamma \frac{A \cdot 10^3}{l^2} \frac{\text{r}}{\text{час}}, \tag{7}$$

где $I_\gamma$ — ионизационная; γ-постоянная; $A$ — активность изотопа в кюри; $l$ — расстояние в сантиметрах.

Формула (7) справедлива для сравнительно небольших расстояний, когда поглощением и рассеянием γ-квантов в воздухе можно пренебречь.

Если не требуется большая точность, то вычисление ионизационной γ-постоянной можно произвести по формуле (6), положив $A = 10^{-3}$ Cu и $l = 1$ см. Точный результат можно получить, пользуясь формулой (3).

Вычисление ионизационной γ-постоянной для некоторых изотопов часто затруднительно, так как не всегда известен спектр распада. В таком случае прибегают к прямым измерениям мощности дозы, используя наиболее совершенную измерительную аппаратуру. В табл. 2 приведены значения ионизационной γ-постоянной для некоторых изотопов, используемых в лабораторной практике [2].

Для чисто практических целей наряду со значением $I_\gamma$ в r/mCu см час в таблице приведены значения $I'_\gamma$ в r/Cu м час.

Таблица 2

**Значение ионизационной γ-постоянной**

| Изотоп | $I_\gamma$ r/mCu см час | $I'_\gamma$ r/Cu м час | Изотоп | $I_\gamma$ r/mCu см час | $I'_\gamma$ r/Cu м час |
|---|---|---|---|---|---|
| $Na^{22}$ | 13,0 | 1,30 | $Zn^{65}$ | 3,0 | 0,30 |
| $Na^{24}$ | 19,2 | 1,92 | $As^{76}$ | 5,4 | 0,54 |
| $Mn^{52}$ | 19,3 | 1,93 | $Br^{82}$ | 15,0 | 1,50 |
| $Mn^{54}$ | 4,85 | 0,485 | $J^{128}$ | 0,18 | 0,018 |
| $Fe^{59}$ | 6,51 | 0,651 | $J^{130}$ | 12,5 | 1,25 |
| $Co^{58}$ | 5,60 | 0,560 | $J^{131}$ | 2,36 | 0,236 |
| $Co^{60}$ | 19,3 | 1,33 | $Au^{198}$ | 5,8 | 0,58 |
| $Cu^{64}$ | 4,2 | 0,42 | | | |

## МОЩНОСТЬ ДОЗЫ С УЧЕТОМ РАССЕЯНИЯ γ-КВАНТОВ

Формулы (1) — (7) и номограмма справедливы для сравнительно небольших расстояний, когда влиянием рассеянного излучения на величину дозы можно пренебречь. Для более точных расчетов и больших расстояний вводится поправка на рассеяние, которая в случае широкого параллельного пучка γ-квантов, падающего перпендикулярно на достаточно протяженную стенку из материала, состоящего из легких элементов, может быть выражена в виде многочлена (стоящего в скобках) [3]:

$$I/I_0 = (1 + 0{,}487\,\mu l + 0{,}030\,\mu^2 l^2)\,e^{-\mu l} \text{ (для } E_\gamma = 1 \text{ MeV)}, \quad (8)$$

$$I/I_0 = (1 + 0{,}400\,\mu l + 0{,}0080\,\mu^2 l^2)\,e^{-\mu l} \text{ (для } E_\gamma = 3 \text{ MeV)}. \quad (9)$$

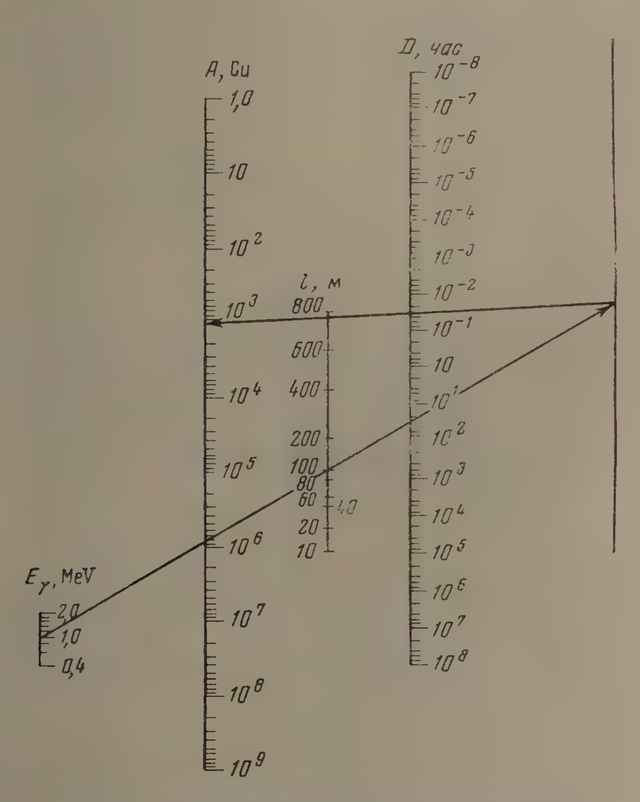



Рис. 5. Номограмма для определения дозы γ излучения от точечного источника ($l > 10$ м)

В формулах $I/I_0$ означает отношение интенсивностей прошедшего и падающего излучений. Считая, что наибольший практический интерес представляет область энергии, лежащая вокруг $E_\gamma = 1$ MeV, соотношение (8) можно представить в виде:

$$I/I_0 = (1 + 0{,}6\,\mu l)\,e^{-\mu l}. \quad (10)$$

Величина 0,6 получена спрямлением кривой, отвечающей многочлену, заключенному в скобки.

Приняв $I/I_0 \approx D/D_0$, имеем*

$$D = D_0 (1 + 0{,}6\,\mu l)\,e^{-\mu l} \text{ г/час}. \quad (11)$$

* Приближенность равенства обусловлена изменением спектрального состава лучей, испытавших рассеяние. Как легко показать, при одинаковых интенсивностях излучения, но разном спектральном составе дозы могут значительно отличаться

Перенеся эту зависимость на случай точечного источника и учтя «геометрию» распространения излучения, получим приближенную формулу для расчета мощности дозы от точечного источника с учетом поглощения и рассеяния $\gamma$-квантов в толстых слоях воздуха

$$D_т = 1{,}56\cdot 10^8 E_\gamma \sigma_a A\nu\,(1+0{,}6\;\mu l)\,\frac{e^{-\mu l}}{l^2}\,\frac{р}{час}. \tag{12}$$

Для $\gamma$-квантов с энергией около 1 MeV это дает

$$D_т \approx 5{,}6\cdot 10^3 E_\gamma A\nu\,(1+0{,}6\;\mu l)\,\frac{e^{-\mu l}}{l^2}\,\frac{р}{час}\quad (\mu \approx 10^{-4}\ см^{-1}). \tag{13}$$

На рис. 5 приведена номограмма для определения величины дозы, в основу построения которой положена формула (13) при $\nu = 1$. На самом рисунке дан пример, поясняющий правило пользования этой номограммой.

Пример 3 (рис. 5). Вещество с активностью $A = 1000$ Cu, $E_\gamma = 1{,}0$ MeV; $l = 100$ м, $D \approx 0{,}03$ р/час.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОЛЩИНЫ ЗАЩИТЫ

Для расчета толщины защитного слоя материала, аналогично случаю, разобранному выше, будем исходить из приближенного уравнения:

$$D/D_0 = (1 + \alpha\mu l)\, e^{-\mu l}, \tag{14}$$

где $D/D_0$ — степень ослабления дозы; $\alpha$, как и прежде, — полуэмпирический коэффициент, зависящий от рода материала; $\mu$ — линейный коэффициент поглощения $\gamma$-квантов данной энергии в материале защиты в $см^{-1}$; $l$ — толщина защиты в сантиметрах.

С целью упрощения не будем различать случая широкого пучка, падающего перпендикулярно на слой защиты, от случая, когда пучок расходится (источник находится на близком расстоянии от защиты). Коэффициент $\alpha$ для энергии порядка 0,4—2,5 MeV можно принять следующий [3]:

материал из легких элементов . . $\alpha = 0{,}6$
железо . . . . . . . . . . . . . . $\alpha = 0{,}2$
свинец . . . . . . . . . . . . . . . $\alpha = 0{,}1$

Расчет толщины защиты сводится к следующему:

1) Определяется или заранее дается величина мощности дозы без защиты $D_0$.

2) Исходя из существующих норм облучения устанавливается величина допустимой мощности дозы $D$ и определяется $D/D_0$.

3) Выбирается защитный материал и по таблице определяется коэффициент поглощения $\mu$ для данного материала и данной энергии $\gamma$-квантов.

4) В зависимости от материала выбирается значение $\alpha$.

5) Решается уравнение (14) относительно $l$.

Решить уравнение (14) можно графически, но проще поступить следующим образом. Задавшись ориентировочным значением $l$, подставляем его в правую часть уравнения (14). Производя вычисления, получим число, которое, очевидно, будет отличаться от $D/D_0$. В случае, если это число будет больше $D/D_0$, $l$ следует увеличить, и наоборот. Пользуясь этим приемом, легко наметить вилку, внутри которой будет находиться $D/D_0$, и остановиться на том значении $l$, степень точности которого удовлетворяет практическим нуждам.

На рис. 6 представлена номограмма для определения толщины защитного материала, состоящего из свинца, железа и бетона. При построении номограммы за основу было взято уравнение (14).

Таблица 3

**Таблица коэффициентов поглощения**

| $E_\gamma$, MeV | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,8 | 2,0 | 2,5 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Свинец . . | 1,70 | 1,40 | 1,00 | 0,90 | 0,80 | 0,75 | 0,62 | 0,58 | 0,55 | 0,52 | 0,50 | 0,48 |
| Железо . . | 0,68 | 0,57 | 0,53 | 0,50 | 0,47 | 0,44 | 0,38 | 0,37 | 0,36 | 0,34 | 0,31 | 0,30 |
| Вода . . . | 0,095 | 0,086 | 0,081 | 0,078 | 0,075 | 0,070 | 0,063 | 0,059 | 0,056 | 0,051 | 0,049 | 0,043 |

В табл. 3 приведены линейные коэффициенты поглощения для воды, которые используются для вычисления μ бетона по соотношению:

$$\mu_{бет} = \mu_{воды}\rho_{бет} \ (\rho_{бет} \text{ — удельный вес бетона}). \qquad (15)$$

Соотношение (15) с достаточной степенью точности справедливо для любого материала, состоящего из легких элементов (например, H, O, N, C, Si, P и др.). В частности, толщину защиты из кирпича, земли и дерева следует производить, пользуясь соотношением, аналогичным (15), и шкалой $D/D_0$ для бетона.

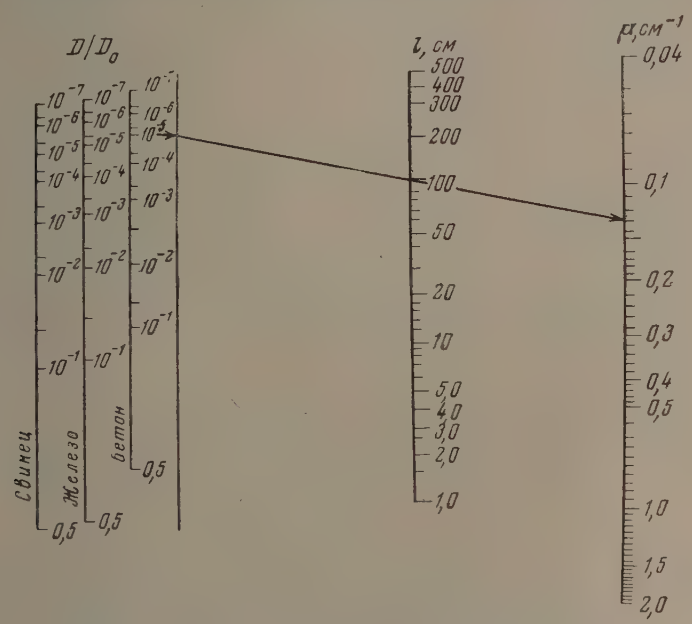



Рис. 6. Номограмма для расчета толщины защиты. Пример 4

Пример 4 (рис. 6). Дан источник в виде $Co^{60}$ $\bar{E}_\gamma = 1{,}25$ MeV. Значение $D/D_0 = 10^{-5}$. Требуется определить толщину защиты из бетона удельного веса $\rho = 2{,}2$ г/см³.

Пользуясь табл. 3, определяем коэффициент поглощения воды для средней энергии γ-квантов $Co^{60}$ $E_\gamma = 1{,}25$ MeV, μ воды $= 0{,}06$ см⁻¹. Отсюда $\mu_{бет} = 0{,}06 \cdot 2{,}2 \simeq 0{,}13$ см⁻¹.

Из точки $10^{-5}$ шкалы $D/D_0$ для бетона опускаем перпендикуляр на немую шкалу. Точку пересечения соединяем с точкой 0,13 шкалы μ. На пересечении со шкалой $l$ получаем ответ: $l = 100$ см.

Поступила
17. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. M. S. Plessette, S. T. Cohen, Journ, Appl. Phys., 22, 350, 1951.
2. Сб. «Терапевтическое применение радиоактивных изотопов», ИИЛ, М., 1952.
3. J. O. Hirschfelder, J. L. Magee, M. H. Hull, Phys. Rev., 73, 852, 862, 1948.

# ДИСКУССИЯ

## О РАСЧЕТНОМ МЕТОДЕ М. Х. КАРАПЕТЬЯНЦА

*Н. И. Кобозев*

В ряде статей М. Х. Карапетьянца, появившихся в Журнале физической химии на протяжении последнего года [1], изложен новый расчетный метод определения физико-химических, главным образом термодинамических, свойств в сходных группах соединений, позволяющий с удовлетворительной точностью находить по свойствам изученных веществ свойства веществ, еще не исследованных.

Основной идеей метода является простая математическая операция типа аффинного преобразования, заключающаяся в следующем.

Если в сходном ряде веществ, например галогенидах щелочных металлов или в каких-нибудь гомологических рядах, некоторое свойство $K$ является однотипной функцией некоторого физического параметра $x$, например:

$$K^n = A^n f(x) + B^n; \quad K^m = A^m f(x) + B^m,$$

отличаясь только коэффициентом масштаба $A$ и коэффициентом сдвига $B$, то между свойствами $K$ должна наблюдаться линейная зависимость общего типа:

$$K^n = \left[\frac{A^n}{A^m}\right] K^m + \left[\frac{A^m B^n - A^n B^m}{A^m}\right] = AK^m + B.$$

Этим путем исключается неизвестная (или неточно установленная) функциональная зависимость $f(x)$ и открывается возможность выразить данные свойства одного ряда (например, хлоридов щелочных металлов) как линейную функцию тех же свойств другого аналогичного ряда (например, бромидов тех же металлов).

М. Х. Карапетьянц показал широкую применимость своего метода, охватывающего разнообразные свойства в различных рядах веществ от простых солей до сложных органических соединений. Он также дал несколько интересных модификаций своего метода.

Казалось бы, в методе М. Х. Карапетьянца не содержится никаких дискуссионных элементов, и он должен расцениваться лишь со стороны своей применимости и точности получаемых данных, т. е. с точки зрения своей практической полезности.

Поэтому недоумение вызывает дискуссия, возникшая на страницах Журнала физической химии, между А. Ф. Капустинским [2] и М. Х. Карапетьянцом. Эта дискуссия совершенно не касается единственной темы, которую стоило бы обсуждать,— результативности нового метода, и сосредотачивается на второстепенном вопросе: является ли этот метод самостоятельным или он вытекает из «правила логарифмики» А. Ф. Капустинского.

После сказанного выше, я думаю, ясно, что метод Карапетьянца, основанный как-раз на исключении функциональной зависимости $f(x)$, какая бы она ни была, не может считаться следствием какой-либо частной правильности.

То, что из этого метода «выпадает физика», имеет и отрицательную и положительную сторону: отрицательная заключается в том, что этот метод идет мимо важной проблемы «строение — свойство»; положительная состоит в общности метода и в его большой точности, обычно превышающей точность отдельных частных правильностей (вроде «правила логарифмики» Капустинского, имеющего самостоятельную ценность).

Ясно, что между общим методом Карапетьянца и отдельными правильностями нет и не может быть никакой конкуренции, кроме степени точности при нахождении неизвестных параметров веществ. Это с полной ясностью следует из того, что М. Х. Карапетьянц исключает именно ту функцию параметра $f(x)$, которая составляет предмет отдельных правильностей.

Все сказанное достаточно очевидно и, может быть, не заслуживало бы разъяснения на страницах Журнала физической химии, если бы не одно существенное обстоятельство: расчетный метод, предложенный Карапетьянцем, делает свои первые шаги в физической химии. Несомненно будет полезно, если другие исследователи постараются применить и проверить его на различных свойствах в разных группах веществ.

ежду тем характер возникшей дискуссии может помешать этому, создав ложное печатление о спорности этого метода и его зависимости от частных закономерностей. то может затруднить дальнейшее развитие метода Карапетьянца, способного ринести несомненную пользу в расчетной термодинамике.

Научная критика, сохраняя свою остроту и принципиальность, не должна, однако, оздавать скептическую, негативную атмосферу вокруг каждой новой концепции или ового метода, не дав им как следует развиться и выявить свои возможности.

В связи с изложенным представляется полезным с определенностью подчеркнуть, что дискуссия, возбужденная А. Ф. Капустинским, связана не с существом метода М. Х. Карапетьянца, не с обсуждением границ его применимости и его точности, — что было бы весьма желательным, — а с побочным вопросом (о взаимоотношении правила логарифмики с этим методом), который, можно сказать, имеет, скорее, «процедурный», чем физический, интерес.

Что метод М. Х. Карапетьянца не вытекает из частных правильностей и, в свою очередь, не заменяет их, это, как мне кажется, было ясно и без дискуссии, проведение которой ни в чем не поколебало метод М. Х. Карапетьянца, но и ничем не обогатило ни его, ни наши общие представления в этой области.

Поступила
25. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Х. Карапетьянц, Журн. физ. химии, 29, 938, 1329, 1955; Труды МХТИ, вып. 20, 10, 39, 1955.
2. А. Ф. Капустинский, Журн. физ. химии, 29, 1125, 1326, 1720, 2090, 1955.

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

# СКОРОСТЬ ЗВУКА И СЖИМАЕМОСТЬ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

*И. Г. Михайлов*

Измерение скорости звука, а следовательно, и сжимаемости водных растворов сильных электролитов представляет большой интерес, так как позволяет получить важные дополнительные данные о структуре воды и ионных растворов.

Скорость звука в растворах электролитов измерялась многими авторами [1]. Однако эти измерения производились или в разбавленных растворах или в небольшом диапазоне температур.

В нашей лаборатории предпринято измерение скорости звука в растворах электролитов в пределе концентраций от десятых долей моля на 1000 г растворителя до насыщения и в пределах температур от 0 до 90° С. Измерения производились ультразвуковым интерферометром при частоте 4 мгц. Были измерены водные растворы солей: $NaCl$, $NaNO_3$, $NaBr$, $N_2SO_4$, $KCl$, $KJ$, $KBr$, $KNO_3$, $Li_2SO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $CdSO_4$, $CdJ_2$.

Известно, что в чистой воде скорость звука имеет температурный максимум при температуре около 70°. Нами установлено, что в водных растворах солей температурный максимум смещается в сторону более низких температур, изменяясь одновременно по величине. На рисунке в виде примера дана температурная зависимость скорости звука в растворах $NaNO_3$ при различных концентрациях. Цифрами у каждой кривой указана концентрация в молях на 1000 г растворителя. Из рисунка видно, что в данном растворе наблюдается значительное смещение максимума. При концентрации 10,0 моль/кг максимум почти полностью исчезает, и при всех исследованных температурах (от 0 до 80° С) этот раствор имеет отрицательный температурный коэффициент так же, как и во всех нормальных жидкостях.

Величина смещения максимума зависит от природы растворенной соли. Так, например, в растворах $KNO_3$ положение температурного максимума почти не зависит от концентрации. Если при концентрации 0,1 моля на 1000 г растворителя максимум скорости наблюдается приблизительно при 65°, то при концентрации 4,0 молей температура, соответствующая максимуму, равна 60°, т. е. максимум смещается всего на 5° при сорокакратном изменении концентрации.

В растворах $NaNO_3$ примерно в тех же пределах изменения концентрации (от 0,1 до 5,0 молей) максимум скорости звука смещается на 30° (см. рисунок). При концентрации 10 молей средний температурный коэффициент скорости звука равен 1,0 м/сек·град.

Полученные результаты можно качественно объяснить, исходя из существующих представлений о строении воды и ионных растворов. Для этого вполне достаточно ограничиться наиболее ранней теорией Бернала и Фаулера [2]. По этой теории вода имеет три типа структур: I — льда, II — кварца и III — аммиака, находящихся в термодинамическом равновесии. При увеличении температуры происходит смещение равновесия в направлении I→II→III. Каждая последующая структура имеет более плотную упаковку, чем предыдущая, что приводит к уменьшению сжимаемости и к росту скорости звука. С другой стороны, при увеличении температуры тепловое движение приводит к увеличению межмолекулярных расстояний и к увеличению сжимаемости. Наличие этих двух противоположных тенденций и приводит к существованию максимума скорости звука и минимума сжимаемости.

Ионы электролитов, растворенные в воде, создают сильное электрическое поле, искажающее внутреннее поле воды, а следовательно, и нарушающее ее структуру. В присутствии ионов нормальная структура воды, соответствующая данной температуре, разрушается, приближаясь к наиболее плотно упакованной, вследствие чего максимум скорости звука появляется при более низких температурах. Иными словами, растворенные ионы изменяют структуру воды в том же направлении, что и повышение температуры, т. е. в направлении I→II→III. Можно предполагать, например, что тип связи аниона $NO_3$ с молекулами воды не отличается существенно от типа связи между двумя молекулами воды, и, следовательно, этот анион почти не влияет на структуру воды.

Если сделать это предположение, то из сопоставления полученных данных для растворов $KNO_3$ и $NaNO_3$ с очевидностью следует, что ион Na сильнее уплотняет структуру воды, чем ион K. Наши данные, устанавливающие степень влияния на структуру

воды ионов Na, K и $NO_3$, находятся в хорошем согласии с рентгеновскими данными [3], но в явном противоречии с выводами К. П. Мищенко [4, 5], полученными из термохимических данных. Причина этого несогласия требует выяснения.

Значительное смещение максимума наблюдается и в других растворах натриевых солей. Однако это смещение в растворах различных натриевых солей различно. Это обстоятельство связано с различным воздействием на структуру воды тех или иных анионов, некоторые из которых могут значительно разрыхлять структуру воды и компенсировать действие катиона.

Если взять раствор NaCl, то из наших измерений следует, что максимум скорости звука, соответствующий 60° С, наблюдается при концентрации 3,8 моль/кг, в то время как у $NaNO_3$ максимум скорости звука при 60° соответствует концентрации 2,0 моль/кг. Отсюда следует, что анион Cl довольно сильно разрыхляет структуру воды. Этот вывод также находится в хорошем согласии с рентгеновскими данными [2, 3].

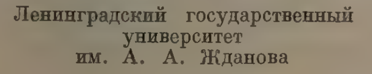
В то время когда проводились данные исследования, была опубликована работа Тамма и Хадденхорста [6]. Они также наблюдали смещение максимума скорости звука в растворах некоторых солей.

Сжимаемость всех исследованных нами растворов уменьшается при увеличении концентрации. При этом хорошо выполняется зависимость $\beta = \beta_0 - Ac - Bc^{3/2}$, где $\beta_0$ — сжимаемость чистого растворителя, $c$ — концентрация в моль/кг, $A$ и $B$ — константы, различные для различных смесей. Что касается концентрационной зависимости скорости звука, то характер ее существенно зависит от молекулярного веса растворенной соли.

В растворах солей с малым молекулярным весом (например NaCl) скорость звука увеличивается с концентрацией при всех температурах. В растворах солей с большим молекулярным весом, например $Pb(NO_3)_2$, скорость звука при всех температурах уменьшается. В растворах солей, молекулярный вес которых имеет промежуточное значение, может наблюдаться сложная температурная и концентрационная зависимость. Так, например, в растворе KJ при низких температурах (0—15°) скорость звука увеличивается при увеличении концентрации, а при высоких температурах (50—90°) уменьшается.

Для предельных случаев этот результат легко объяснить, если вспомнить, что скорость звука, определяемая выражением $a = (\rho\beta)^{-1/2}$, зависит не только от сжимаемости $\beta$, но и от плотности $\rho$. При увеличении концентрации раствора сжимаемость всегда уменьшается, а плотность увеличивается. Если плотность растет быстрее, чем уменьшается сжимаемость (тяжелые соли), то скорость звука уменьшается при увеличении концентрации. Если же плотность растет медленнее, чем уменьшается сжимаемость, то скорость звука увеличивается.

В случае растворов KJ изменение плотности и сжимаемости почти компенсируют друг друга. Однако вследствие разных температурных и концентрационных зависимостей плотности и сжимаемости кривые скорости звука в некоторой области температур пересекают друг друга, и температурный коэффициент скорости меняет знак.


Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 15.IV.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Bergmann, Der Ultraschall, Zürich, 1954.
2. Д. Бернал и Р. Фаулер, Успехи физ. наук, 14, 586, 1934.
3. А. Скрышевский, Сб. материалов Совещания по жидкому состоянию вещества, Киев, 1954.
4. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
5. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
6. K. Tamm and H. G. Haddenhorst, Acustica, 4, 653, 1954.

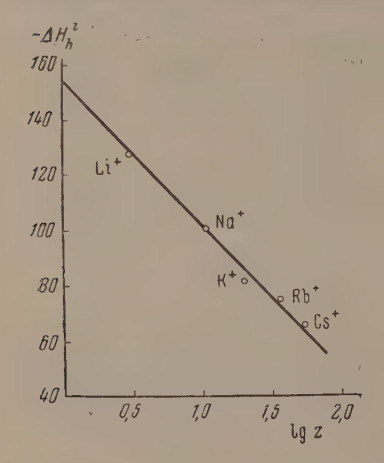
# СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

## IV. ПРАВИЛО ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ЛОГАРИФМИКИ А. Ф. КАПУСТИНСКОГО И ТЕПЛОТА СОЛЬВАТАЦИИ ПРОТОНА

*К. П. Мищенко и Е. А. Подгорная*

В 1948 г. А. Ф. Капустинский [1] предложил правило термохимической логарифмики, обобщающее экспериментальный материал неорганической термохимии в свете электронной теории строения атомов. Согласно этому правилу, «теплоты образования химических соединений, отнесенные к одному эквиваленту, являются линейной функцией логарифма менделеевского числа (порядкового номера) атомов для атомов, являющихся электронными аналогами».

Впоследствии это правило было подтверждено его автором в ряде работ, связывающих строение атомов с их термохимическими характеристиками [2—6]. Убедительные результаты были получены на примерах теплот образования галогенидов, окислов, гидридов, оксалатов, сульфидов, селенидов, теллуридов некоторых металлов. Интерполяция по прямолинейным зависимостям позволила установить некоторые, до сих пор экспериментально не определявшиеся, теплоты образования.




К. Б. Яцимирский показал, что правило термохимической логарифмики соблюдается также для потенциалов ионизации [7], а А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский— для теплот гидратации некоторых ионов [6].

Необходимо указать, что отдельными исследователями высказывались сомнения в реальности этой зависимости. Так, недавно В. П. Шишокин опубликовал статью [8], в которой критикует правило Капустинского. Критика эта основана на недоразумении, связанном с использованием устаревших термохимических данных, и на недопустимом, с точки зрения элементарной теории погрешностей, растягивании масштаба ординаты.

В нашей статье мы хотим показать применимость правила термохимической логарифмики на примере нахождения путем прямолинейной экстраполяции теплоты сольватации протона. Менделеевское число для водорода равно единице, и, следовательно, его десятичный логарифм равен нулю. Если нанести теплоты сольватации ионов щелочных металлов как функцию lg $Z$, то пересечение соответствующей прямой с осью ординат должно дать значение теплоты сольватации иона $H^+$ (газ).

Для теплот сольватации ионов щелочных металлов нами приняты значения, немного отличающиеся от опубликованных одним из нас ранее [9]. Исправления внесены в результате анализа новейших термохимических данных [10, 11]. Для каждого иона взяты средние значения из результатов, полученных путем расчета, основанного на данных для шести солей (фториды, хлориды, бромиды, иодиды, сульфаты и нитраты). Отклонения отдельных значений от среднего не превышают 1 ккал/г-ион. Приводим соответствующие окончательные значения $-\Delta H_h^i$: $-\Delta H_h^{Li^+} = 127$, $-\Delta H_h^{Na^+} = 101$; $-\Delta H_h^{K^+} = 81$; $-\Delta H_h^{Rb^+} = 75$; $-\Delta H_h^{Cs^+} = 66$ ккал/г-ион.

На рисунке изображена зависимость $\Delta H_h^i$ от lg $Z$. Мы видим, что правило термохимической логарифмики соблюдается и в этом случае хорошо. Еще более яркое подтверждение реальности этой зависимости можно видеть в результате экстраполяции полученной прямой к lg $Z = 0$. Прямая пересекает ординату при значении $-\Delta H_h^i$ около 155 ккал/г-ион.

Процесс сольватации протона необходимо рассматривать как сумму двух последовательных процессов: образования негидратированного иона $H_3O^+$ из газообразного $H^+$

и молекулы жидкой воды и последующей гидратации гидроксония. Для второго процесса — $\Delta H_h^{H_3O^+} = 110$ ккал/г-ион [9]. При последующей ревизии это значение не претерпело изменения. Что касается изменения энтальпии в первом процессе, то оно равно сродству протона к молекуле $H_2O$ (газ) с поправкой на теплоту испарения воды (— 10,5 ккал/моль).

Данные для сродства протона к $H_2O$ (газ) разноречивы. Так, Гаррик дает значение 170 ккал/моль [12], ван-Аркель [13] принимает 165 ккал/моль; Райс [14] 200 ккал/моль, Бриглеб [15] 183 ккал/моль. Крайние значения различаются между собою на 35 ккал. Вводя поправку на теплоту испарения воды, для предельных значений $\Delta H$ реакции $H^+$ (газ) $+ H_2O$ (жидк.) получаем величины от 154 до 189 ккал/моль.

Полученное нами для $H^+$ путем экстраполяции значение настолько близко к этим пределам, что его безусловно можно считать теплотой сольватации $H^+$(газ) одной молекулой жидкой воды с образованием негидратированного иона гидроксония. Лучшего совпадения нельзя ожидать, учитывая неточность наших сведений о сродстве воды к протону.

Таким образом на основании правила логарифмики в один ряд с тепловыми эффектами процессов сольватации ионов щелочных металлов становится эффект сольватации протона одной молекулой воды с образованием несольватированного иона $H_3O^+$ в растворе. Последующий же эффект, $-\Delta H_h^i = 110$ ккал/г-ион, отвечающий сольватации индивидуального многоатомного иона $H_3O^+$, повидимому, оказывается не связанным с менделеевским числом водорода. Этот факт, разумеется, еще требует своего теоретического обоснования.

Тем не менее изложенные результаты безусловно еще раз подтверждают соответствие правила Капустинского опытным фактам и дают дополнительную иллюстрацию пользы его практического применения.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 17.V.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 568, 581, 1948.
2. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 4, 337, 1950.
3. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин, Изв. АН СССР ОХН, № 1, 3, 1951.
4. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Голутвин, Изв. АН СССР ОХН, № 2, 192, 1951.
5. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 2, 218, 1952.
6. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, **27**, 433, 1953.
7. К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, **23**, 180, 1953.
8. В. П. Шишокин, Журн. общ. химии, **24**, 745, 1954.
9. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, **26**, 1736, 1952.
10. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of the NBS 500, Washington, 1952.
11. H. O. Pritchard, Chem. Rev., **52**, 529, 1953.
12. J. T. Garrick, Phil. Mag. (7), **8**, 102, 1929.
13. Ван-Аркель, Химическая связь с электростатической точки зрения, ОНТИ. 1934, стр. 177.
14. О. К Райс, Электронное строение и химическая связь, ИИЛ, 1949, стр. 430.
15. G. Briegleb, Naturwiss., **30**, 469, 1940.

# О ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ АДДИТИВНОСТИ И ЭНЕРГИЙ СОПРЯЖЕНИЯ

*Х. С. Багдасарьян*

В ряду однотипных углеводородов термохимические отклонения от аддитивности $\Delta Q$ и энергии сопряжения $\varepsilon$, вычисленные теоретически при помощи простейших методов квантовой химии, пропорциональны друг другу [1]:

$$\Delta Q = k\varepsilon, \qquad (1)$$

где $k$ — постоянная для данного класса углеводородов. Пропорциональность этих величин соблюдается как при вычислении $\varepsilon$ методом валентных структур и молекулярных орбит [1, 2], так и методом электронного газа [3, 4]. Пропорциональность $\Delta Q$ и $\varepsilon$ легко может быть обнаружена путем нанесения на график зависимости $\Delta Q$ от $\varepsilon$ [5].

Паулинг [1] полагал, что равенство (1) дает основание рассматривать $\Delta Q$ как опытную величину энергии сопряжения, а коэффициент $k$ — как опытное значение обменного интеграла $\pi$-электронов. Однако позднее Леннард-Джонс [6] указал на ошибочность этой точки зрения. Дело в том, что $\varepsilon$ вычисляется как разность энергий двух различных распределений $\pi$-электронов в молекуле при одинаковых межатомных расстояниях, тогда как $\Delta Q$, по способу вычисления из опытных данных, представляет разность энергий не только $\pi$-, но и $\sigma$-электронов. Кроме того, $\Delta Q$ вычисляется относительно суммы «стандартных» простых и двойных связей, характеризующихся различными длинами и различными валентными состояниями атомов углерода. Таким образом анализ величины $\Delta Q$ и $\varepsilon$ приводит к следующему выражению

$$\Delta Q = a\varepsilon + \Delta E, \qquad (2)$$

где $\Delta E$ — некоторая величина, характерная для каждой молекулы, появление которой связано с различиями в определении величины $\Delta Q$ и $\varepsilon$, $a$ — коэффициент перехода от единиц, в которых вычисляется $\varepsilon$, к единицам, в которых выражены $\Delta Q$ и $\Delta E$.

Таким образом «истинная» величина энергии сопряжения отличается от $\Delta Q$ на величину $\Delta E$. В работах ряда авторов были предложены методы оценки величины $\Delta E$ для некоторых молекул с целью определения из опытной величины $\Delta Q$ «истинной» величины энергии сопряжения, и абсолютных значений обменного и резонансного интеграла, т. е. величины $a$.

Не останавливаясь на обсуждении этих работ, заметим, что в них осталось совершенно невыясненным, каким образом теоретическое выражение (2), в котором величины $\Delta Q$, $\varepsilon$ и $\Delta E$ изменяются при переходе от одной молекулы к другой, приводит к равенству (1).

Вопрос о пропорциональности величин $\Delta Q$ и $\varepsilon$ рассматривался в статье Н. Д. Соколова [7]. Автор этой статьи показал, что возможность построения расширенной аддитивной схемы для энергии ароматических углеводородов как по термохимическим данным, так и по вычисленным значениям энергии $\pi$-электронов [8] приводит (при некоторых дополнительных условиях) к приблизительной пропорциональности $\Delta Q$ и $\varepsilon$. Поскольку, однако, при теоретическом вычислении энергии $\pi$-электронов аддитивность энергий по связям ни в какой форме не учитывается, а обнаруживается лишь при некотором частном методе обработки результатов расчета [5], то указанное соображение Н. Д. Соколова не может рассматриваться как объяснение пропорциональности $\Delta Q$ и $\varepsilon$.

Связь между величинами $\Delta Q$ и $\varepsilon$ может быть установлена путем рассмотрения воображаемого кругового процесса, показанного на рис. 1 на примере молекулы нафталина.

На рис. 1 А изображает молекулу нафталина, в которой распределение плотности электронов и межатомные расстояния отвечают условию минимума энергии и атомы углерода находятся в валентном состоянии $sp_2$; В — «молекула», составленная из стандартных простых и двойных связей с характерными для них межатомными расстояниями. Разность энергий А и В представляет термохимическое отклонение от аддитивности $\Delta Q$ согласно определению этой величины. С — «молекула», составленная из двухэлектронных $\sigma$- и $\pi$-связей, причем все расстояния между соседними атомами углерода во всех молекулах приняты равными одной и той же величине 1,39 Å — средней длине связей в ароматических углеводородах.

Разность энергий С и В состоит из двух частей: энергии деформации $\Delta E_{CB}$ двухэлектронных σ- и π-связей и разности энергий валентных состояний $\Delta E_v$, которая появляется вследствие того, что в «молекуле» В простая связь отуществляется атомами углерода в состоянии $sp_3$, а в «молекуле» С — в состоянии $sp_2$.

В «молекуле» D межатомные расстояния сохраняют то же значение, что и в С, но π-электроны распределены в соответствии с условием минимума энергии. Разность энергий D и С представляет энергию сопряжения согласно определению этой величины. Разность энергий А и D также представляет энергию деформации $\Delta E_{AD}$, связанную с переходом от связей равной длины в D к связям неравной длины в А.

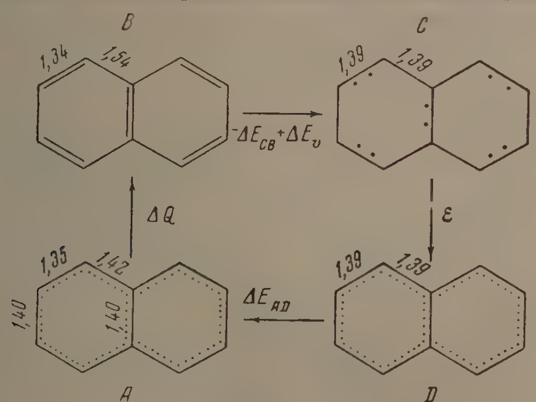



Рис. 1

Из кругового процесса следует (принимая знак плюс для $\Delta Q$ и ε):

$$\Delta Q = a\varepsilon - \Delta E_{CB} + \Delta E_{AD} + \Delta E_v. \quad (3)$$

Чтобы $\Delta Q$ и ε были пропорциональны, необходимо, что $\Delta E_{CB}$, $\Delta E_{AD}$ и $\Delta E_v$ были пропорциональны ε. Мы покажем, что это соотношение действительно существует и что оно следует из пропорциональности всех членов в равенстве (3) общему числу связей $l$ в молекуле.

Если в молекуле $N$ π-электронов, то В и С имеют $N/2$ двойных связей и $l - N/2$ простых связей. Тогда

$$\Delta E_{CB} = b\frac{N}{2} + c\left(l - \frac{N}{2}\right), \quad (4)$$

где $b$ и $c$ — изменения энергии при деформации двойной и простой связи от стандартных значений 1,34 и 1,54 Å до величины 1,39 Å. Эти величины можно вычислить, следуя работе [6], по формуле для гармонического осциллятора

$$b = \frac{1}{2} f_{C=C}(x - x_0)^2,$$

где $f_{C=C}$ — упругая постоянная для связи С = С, а $x_0$ — равновесное расстояние для связи С = С, равное 1.34 Å. Аналогичное выражение может быть написано и для связи С — С.

Принимая $f_{C=C} = 9{,}6\cdot 10^5$ и $f_{C-C} = 4{,}5\cdot 10^5$ дин/см, получим $b = 1{,}7$, $c = 7{,}3$ ккал/моль. С этими значениями $b$ и $c$ уравнение (4) можно представить в виде

$$\Delta E_{CB} = 7{,}3l\left(1 - 0{,}38\frac{N}{l}\right) \text{ ккал/моль.}$$

Для большего числа углеводородов, для которых $N/l$ заключено между 1 (бензол) и 0,80 (коронен), величина в скобках изменяется от 0,62 до 0,695, т. е. остается постоянной с точностью $\pm 5{,}7\%$. Таким образом

$$\Delta E_{CB} \approx k_1 l. \quad (5)$$

Энергию деформации $\Delta E_{AD}$ можно представить в виде

$$\Delta E_{AD} = \sum_i \Delta E_i = \overline{l\Delta E},$$

где $\Delta E_i$ — энергия деформации $i$-й связи, а $\overline{\Delta E}$ — средняя величина энергии деформации связей от величины 1,39Å до межатомных расстояний в реальной молекуле. Величину $\overline{\Delta E}$ можно считать одинаковой для различных молекул. Если принять, что отклонение межатомных расстояний в молекулах ароматических углеводородов от величины 1,39Å в среднем составляет 0,03Å, то приняв $f_{C=C} = 7{,}5 \cdot 10^5$ дин/см, получим

$$\Delta E_{AD} = 0{,}5l \text{ ккал/моль}. \quad (6)$$

Как видно, $\Delta E_{AD}$ значительно меньше $\Delta E_{CB}$, например, для нафталина ($l = 11$, $N = 10$) $\Delta E_{CB} = 52{,}5$, а $\Delta E_{AD} = 5{,}5$ ккал/моль.

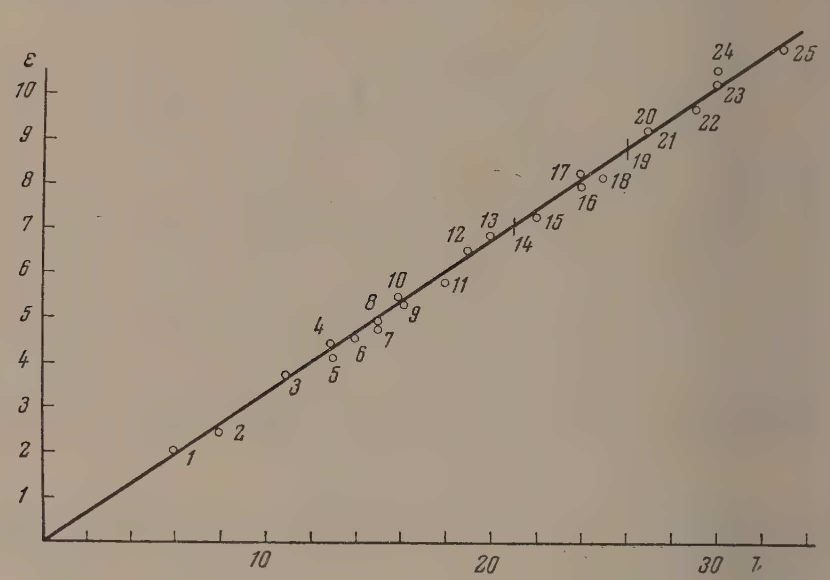



Рис. 2. Обозначения: *1*—бензол; *2*—стирол; *3*—нафталин; *4*—дифенил; *5* — α-винилнафталин; *6* — дибензоциклобутадиен; *7* — α,α-дифенилэтилен; *8* — стильбен; *9* — антрацен; *10* — фенантрен; *11* — 9-винилантрацен; *12* — пирен; *13* — *n*-дифенилбензол; *14* — нафтацен и его изомеры; *15* — трифенилэтилен; *16* — динафтоциклобутадиен; *17* — перилен; *18* — α,α,-динафтилэтилен; *19* — пентацен и его изомеры; *20* — трифенилбензол; *21* — кватерфенил; *22* — тетрафенилэтилен; *23* — 9,10-дифенилантрацен; *24* — коронен; *25* — 9,9′-диантрацен

Величину $\Delta E_v$ можно представить в виде

$$\Delta E_v = d\left(l - \frac{N}{2}\right) = ld\left(1 - 0{,}50\frac{N}{l}\right),$$

где $d$ — разность энергий простых связей $C_{sp_2} - C_{sp_2}$ и $C_{sp_3} - C_{sp_3}$. Множитель в скобках сравнительно мало изменяется в области значений $N/l$ от 1 (бензол) до 0,80 (коронен). Поэтому величина $\Delta E_v$ приблизительно пропорциональна $l$. Есть основание думать, что множитель $d$ мал. В работах Коульсона с сотр. [9] принимается, что величиной $\Delta E_v$ можно пренебречь по сравнению с величиной $\Delta E_{CB}$. Некоторые соображения о малости величины $d$ были также высказаны в другой работе [10]. Во всяком случае можно думать, что $\Delta E_v$ мало по сравнению с $\Delta E_{CB}$.

Заметим теперь, что энергия сопряжения для ароматических углеводородов также пропорциональна общему числу связей в молекуле. На рис. 2 нанесена зависимость ε, вычисленная методом молекулярных орбит, от общего числа связей $l$ в молекуле. Как видно, прямая проходит через начало координат *.

---

* Интересно, что зависимость ε от числа π-электронов $N$ также выражается прямой, которая, однако, не проходит через начала координат.

Таким образом в равенстве (3) первые три слагаемых пропорциональны $l$, а слагаемое $\Delta E_V$, также приблизительно пропорциональное $l$, мало и может быть отброшено. Отсюда следует, что энергия деформации $(-\Delta E_{CB} + \Delta E_{AD})$ пропорциональна $\varepsilon$, что сразу приводит к равенству (1).

Заметим, что пропорциональность $\varepsilon$ общему числу связей $l$ непосредственно следует из выражения для $\varepsilon_{э.г}$, которое дается методом электронного газа. Было показано [3, 4], что

$$\varepsilon_{э.г} \approx k_1 \left(\frac{N}{l}\right)^{5/3} - k_1 2^{5/3} \frac{N}{2}$$

или

$$\varepsilon_{э.г} \approx 2^{5/3} k_1 l \left[\left(\frac{N}{2l}\right)^{5/3} - \frac{N}{2l}\right].$$

При изменении $N/2l$ от 0,50 (бензол) до 0,40 (коронен) величина в квадратных скобках изменяется от 0,185 до 0,183, т. е. практически остается постоянной, и, следовательно, $\varepsilon_{э.г}$ пропорционально $l$.

Было бы желательно показать в общем виде, что методы молекулярных орбит и валентных состояний также приводят к пропорциональности $\varepsilon$ и $l$. Таким образом пропорциональность $\Delta Q$ и $\varepsilon$ следует из того, что энергия деформации, на которую отличаются эти две величины, а также $\varepsilon$ пропорциональны $l$.

В простейших вариантах квантово-химических расчетов поведение $\pi$-электронов рассматривается независимо от $\sigma$-электронов, т. е. предполагается, что волновые функции $\pi$- и $\sigma$-электронов не перекрываются. Это предположение, повидимому, неверно. В связи с этим возникает вопрос: при каких условиях «истинная» энергия сопряжения, т. е. вычисленная с учетом $\sigma\pi$-взаимодействия, окажется пропорциональной $\Delta Q$. Повидимому, это возможно в двух случаях: 1) Если энергия $\sigma\pi$-взаимодействия $(U_{\sigma\pi})$ не зависит от распределения электронов в молекуле, т. е. если разность $\Delta U_{\sigma\pi}$ для «молекул» D и C равна нулю. Это предположение было принято в работе [4]. 2) Если разность $\Delta U_{\sigma\pi}$ для «молекул» D и C не равна нулю, но пропорциональна $l$. Если эти условия не выполняются, то «истинные» энергии сопряжения не будут пропорциональны термохимическим отклонениям от аддитивности, хотя симбатность этих величин может сохраниться и в этом случае.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
22.IV.1955

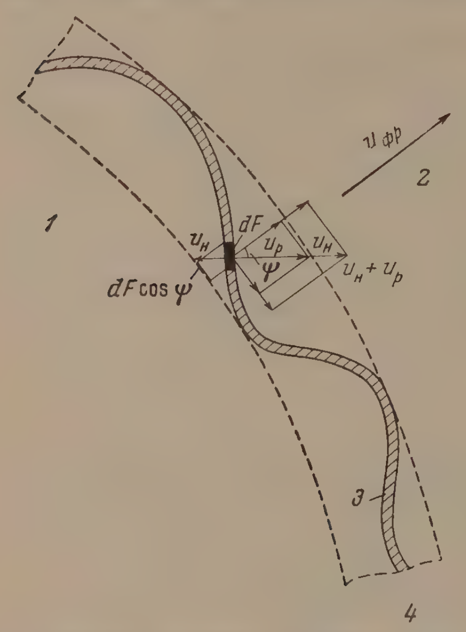
ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling, G. Wheland, Journ. Chem. Phys., 1, 362, 1933; L. Pauling, J. Sherman, Journ. Chem. Phys., 1, 679, 1933.
2. G. Wheland, Journ. Chem. Phys., 2, 474, 1934.
3. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 26, 1053, 1952.
4. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 28, 1038, 1954.
5. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 26, 1527, 1952.
6. J. Lennard-Jones, Proc. Roy. Soc., A158, 280, 1937.
7. Н. Д. Соколов, Журн. физ. химии, 26, 1036, 1952.
8. В. М. Татевский, Вестн. Моск. ун-та, № 10, 53, 1950; Журн. физ. химии, 25, 241, 1951.
9. C. Coulson, S. Altmann, Trans. Farad. Soc., 48, 293, 1952.
10. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 24, 1326, 1950.

# О РОЛИ АВТОТУРБУЛИЗАЦИИ В ПРОЦЕССЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ДВИГАТЕЛЕ

*М. А. Пешкин*

В статье делается попытка определить среднее значение пульсационной скорости, которая может возникнуть в горючей смеси при движении турбулентного фронта пламени по цилиндру двигателя за счет расширения продуктов сгорания. Ориентировочные подсчеты показывают, что автотурбулизация не может иметь существенного значения для процесса турбулентного распространения фронта пламени в условиях двигателя.




*1* — продукты сгорания; *2* — свежая смесь; *3* — мгновенные положение фронтов пламени; *4* — турбулентный фронт пламени

В статье Карловица, Денистона и Уэллса [1] было высказано предположение об увеличении скорости сгорания за счет автотурбулизации фронтом пламени потока газа. Принимая это предположение, можно попытаться подойти к количественной оценке возможного увеличения скорости распространения фронта пламени в цилиндре двигателя за счет автотурбулизации.

Как известно, за счет расширения продуктов сгорания фронт пламени в цилиндре двигателя приобретает добавочную скорость движения. Эта скорость в каждом элементе мгновенного турбулентного фронта направлена перпендикулярно его поверхности, как это схематически представлено на рисунке. Согласно [1] можно предположить, что энергия движения мгновенного турбулентного фронта, не расходуемая на его перемещение вперед по направлению движения осредненного фронта, расходуется на автотурбулизацию. В этом случае интенсивность турбулентности, характеризуемая тремя проекциями пульсационной скорости, может быть определена из уравнения равенства энергии, которое после разложения скорости движения фронта пламени за счет расширения на три составляющие, может быть записано в следующем виде:

$$\overline{u}^2 + \overline{v}^2 + \overline{w}^2 = u_p^2 - u_p^2 \cos^2 \psi, \quad (1)$$

где $\overline{u}$, $\overline{v}$, $\overline{w}$ — проекции средней местной пульсационной скорости; $u_p$ — скорость движения элемента фронта пламени за счет расширения продуктов сгорания; $\psi$ — угол наклона элемента поверхности мгновенного фронта к направлению движения осредненного фронта.

Очевидно, что среднее значение $\cos\psi$ для всего мгновенного фронта пламени равняется отношению площади осредненного фронта к площади мгновенного фронта, которое, в свою очередь, может быть принято равным отношению нормальной скорости к турбулентной скорости распространения фронта пламени. Учитывая это, уравнение (1) можно записать в виде:

$$\overline{u}^2 + \overline{v}^2 + \overline{w}^2 = \overline{u}_p^2 \left[1 - \left(\frac{u_{н.о}}{u_т}\right)^2\right], \quad (2)$$

где $n_{н.о}$ — обобщенная нормальная скорость распространения пламени; $u_т$ — турбулентная скорость распространения пламени.

Скорость движения фронта пламени за счет расширения продуктов сгорания зависит от нормальной скорости и изменяется по мере выгорания смесевого заряда.

Ранее было показано [2], что для идеализированного процесса сгорания (постоянство и равенство друг другу теплоемкостей свежей смеси и продуктов сгорания, отсутствие тепловых потерь) имеет место следующая зависимость:

$$u_р = u_{н.о}\left[\frac{a}{k}\,\frac{1-x}{1+ax}\right], \qquad (3)$$

где $x$ — доля сгоревшей массы; $a$ — относительное повышение давления (температуры) при полном сгорании всего смесевого заряда, которое определяется теплотворностью смеси; $k$ — показатель адиабаты сжатия и расширения.

После подстановки уравнения (3) в (2) получим

$$\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2} = u_{н.о}^2\left[\frac{a}{k}\,\frac{1-x}{1+ax}\right]^2\left[1-\left(\frac{u_{н.о}}{u_т}\right)^2\right]. \qquad (4)$$

Для случая изотропной турбулентности значение средней пульсационной скорости, генерируемой фронтом пламени, будет равно:

$$\overline{V'} = \frac{\sqrt{3}}{3}\,u_{н.о}\,\frac{a}{k}\,\frac{1-x}{1+ax}\sqrt{1-\left(\frac{u_{н.о}}{u_т}\right)^2}. \qquad (5)$$

Формула (5) показывает, что по мере сгорания смеси возможность автотурбулизации резко уменьшается. При ламинарном горении согласно формуле (5) автотурбулизация невозможна, так как $u_{н.о} = u_т$ и, следовательно, $\overline{V'} = 0$.

Чтобы оценить максимальные возможности автотурбулизации, представим себе случай мгновенного создания турбулентного фронта пламени в момент начала сгорания ($x=0$). В этом случае значение пульсационной скорости будет равно

$$\overline{V'} = \frac{\sqrt{3}}{3}\,\frac{a}{k}\,u_{н.о}. \qquad (6)$$

Для бензино-воздушной смеси обычного состава ($\alpha = 0{,}8$—$0{,}9$) можно принять $a = 3{,}0$, $k = 1{,}25$ и $u_н = 0{,}4$ м/сек. Обобщенную нормальную скорость — нормальную скорость, увеличенную за счет высокой температуры в камере сгорания и влияния мелкомасштабной турбулентности, примем равной $u_{н.о} = 5 \cdot u_н = 2$ м/сек.

Подставляя значение величин в (6), получим

$$\overline{V'} = \frac{\sqrt{3}}{3}\,2\,\frac{3}{1{,}25} = 2{,}8 \text{ м/сек.}$$

Даже это заведомо увеличенное значение пульсационной скорости автотурбулизации примерно в 10 раз меньше пульсационных скоростей в цилиндре двигателя, вызванных процессом впуска и сжатия. Это свидетельствует о том, что автотурбулизация не может иметь существенного значения для процесса турбулентного распространения фронта пламени в условиях двигателя.

Поступило
8.VI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Karlovitz, D. W. Denniston, F. E. Wells, Journ. Chem. Phys., 19, 541, 1951.
2. М. А. Пешкин, Теплоэнергетика, № 9, 21, 1954.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ В ЖИДКОСТИ МЕТОДОМ НАСЫЩЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

*Н. Н. Багров, Б. И. Веркин и Д. Г. Долгополов*

Рассмотрим процесс диффузии вещества А из пара в первоначально чистую жидкую фазу, состоящую из вещества В. Будем считать: вещество В нелетучим, в связи с чем парсодержащим в основном вещество А, давление пара А — все время неизменным и температуру пара и жидкости — одинаковой и постоянной. Пусть далее вещество А имеет малую растворимость в В; концентрация насыщенного раствора А в В равна $c_0 \ll 1$.

Такое предположение позволит в дальнейшем считать коэффициент диффузии $D$ не зависящим от концентрации. Будем также считать, что в тонком поверхностном слое успевает установиться равновесная концентрация $c_0$, соответствующая заданной температуре. Возникающий при этом градиент концентрации приводит к диффузионному потоку вещества А внутрь жидкости.

Очевидно, что относительное увеличение веса жидкости $\Delta Q/Q$ однозначно определяется значением предельной концентрации при заданной температуре, значением коэффициента диффузии А в В, продолжительностью опыта и глубиной слоя жидкости.

В рассматриваемом случае задача сводится к решению уравнения диффузии:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{1}$$

при следующих граничных и начальном условиях:

$$c(0, t) = c_0, \tag{2}$$

$$\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=l} = 0, \tag{3}$$

$$c(x, 0) = 0. \tag{4}$$

Здесь $l$ — глубина слоя жидкости, $D$ — коэффициент диффузии А в В (положительное направление оси $x$ совпадает с направлением от поверхности вглубь жидкости).

Решение этой задачи можно получить методом Фурье, который после суммирования приводит к следующему результату

$$c = c_0\left\{1 - \frac{1}{l}\int_0^x \theta_2\left(\frac{\pi\xi}{2l}\middle| i\,\frac{\pi Dt}{l^2}\right)d\xi\right\}, \tag{5}$$

где $\theta_2$ — эллиптическая $\theta$-функция [1]. В том, что (5) действительно является решением (1), можно убедиться непосредственным дифференцированием. Выполнение (2) очевидно; отсутствие потока вещества у дна сосуда с жидкостью обеспечивается равенством $\theta_2(\pi/2) = 0$; наконец, последнее условие (4) выполняется в силу $\delta$-образного характера $\theta_2\,(z|0)$.

Полное число частиц вещества А, прошедших в В за время $t$, равно

$$\Delta n = -DNS\int_0^t \frac{\partial c}{\partial x}\,dt = \frac{Dc_0NS}{l}\int_0^t \theta_2\left(0\,|\,i\,\frac{\pi Dt}{l^2}\right)dt, \tag{6}$$

где $N$ — число частиц растворителя (вещество В) в единице объема. Если $M$ и $m$ соответственно массы атомов растворителя и растворенного вещества, то относительное увеличение веса жидкости

$$\frac{\Delta Q}{Q} = c_0\frac{m}{M}\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi Dt/l^2} \theta_2(0\,|\,i\tau)\,dt. \tag{7}$$

Пользуясь мнимым преобразованием Якоби для функции $\theta_2$ [1], получаем выражение, удобное для приближенных вычислений при $\pi Dt < l^2$:

$$\frac{\Delta Q}{Q} = c_0\frac{m}{M}\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi Dt/l^2} \frac{1}{\sqrt{\tau}}\,\theta_4\left(0\middle|\frac{i}{\tau}\right)d\tau. \tag{8}$$

При $\pi Dt > l^2$ (большая продолжительность опыта или малая глубина жидкого слоя), интегрируя (7) и оставляя в разложении первые (наибольшие) члены, получаем

$$\frac{\Delta Q}{Q} = c_0 \frac{m}{M} \left\{1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right)\right\}. \qquad (9)$$

При $\pi Dt < l^2$ (малая продолжительность опыта или большая глубина жидкого слоя) из (8) получаем

$$\frac{\Delta Q}{Q} = 4c_0 \frac{m}{M} \left\{\frac{1}{\pi} \frac{\sqrt{\pi Dt}}{l} \left[\frac{1}{2} - \exp\left(-\frac{l^2}{Dt}\right)\right] + \left[1 - \Phi\left(\frac{l}{\sqrt{Dt}}\right)\right]\right\}. \qquad (10)$$

Пользуясь набором ампул различной глубины, заполненных веществом B, и определяя после выдержки их в течение времени $t$ при температуре $T$ в соприкосновении с паром вещества A относительное увеличение веса жидкости в каждой ампуле, получаем, что график зависимости $\Delta Q/Q$ от $1/l$ будет представлять собой: при малых $1/l$ — прямую, тангенс угла наклона которой определяется величиной $2c_0 \frac{m}{M}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$, и при больших $1/l$ — прямую, параллельную оси абсцисс, отсекающую на оси ординат величину, $c_0 \frac{m}{M}$. Отношение этих экспериментально определенных величин, равное $2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$, дает возможность для вычисления коэффициента диффузии.



Рис. 1

Экспериментальная проверка изложенных соображений осуществлялась следующим образом. Внутри термостатированного сосуда, соединенного с вакуумной установкой, располагали тонкостенные цилиндрические ампулы одинакового диаметра, но различной высоты, заполненные нелетучей жидкостью — октойлем — и предварительно взвешенные, а также ампулу с летучей жидкостью—этиловым спиртом. После откачки воздуха из сосуда в непосредственном соприкосновении оказались различной глубины слои октойля и пар этилового спирта. После выдержки в течение времени $t$ ампулы с раствором спирта в октойле извлекались из сосуда, закрывались крышками и взвешивались. На рис. 1 изображена зависимость относительного увеличения веса раствора $\Delta Q/Q$ от обратной глубины слоя этой жидкости, т. е. от $1/l$. Форма экспериментальной кривой соответствует предсказаниям теории метода. При комнатной температуре коэффициент диффузии спирта в октойле равен $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ см²/сек. На основании этих же экспериментальных данных в соответствии с (9) показано, что при комнатной температуре растворимость этилового спирта в октойле равна 0,9 вес.% спирта.



Рис. 2

На рис. 2 приведена теоретическая кривая зависимости $\Delta Q/Q$ от $\sqrt{Dt/l^2}$ для $D = 1{,}3 \cdot 10^{-5}$ см²/ сек., вычисленная по формулам (9) и (10), и приведены экспериментальные точки разных серий опытов. Совпадение экспериментальных данных различных серий опытов, отличающихся различной продолжительностью, с теоретической кривой свидетельствует в пользу правильности соотношений (9) и (10), а значит, и в пользу правильности метода в целом.

Предложенный метод определения коэффициентов диффузии не требует сложных вычислений, экспериментально сводится к задаче точного взвешивания и, благодаря возможности размещения ампул в одном массивном металлическом блоке, мало подвержен мешающему влиянию конвекции.

Авторы считают своим долгом поблагодарить Т. Д. Бакунину за участие в измерениях.

Харьковский государственный
университет
им. А. М. Горького

Поступило
22.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Т. Уиттекер и Г. Н. Ватсон, Курс современного анализа, ГТТИ, 1934.

## СОДЕРЖАНИЕ

## Методы и техника физико-химического исследования



## Дискуссия



## Письма в редакцию



---

14

Т-02622 Подписано к печати 20/III 1956 г. Печ. л. 20,55+3 вклейки Уч.-изд. л. 21,6
Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. $7^1/_2$ Зак. 11 Тираж 4200

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

**Цена 22 руб. 50 коп.**